JUL 25 1923

1923. No. 10—12.

JOURNAL

für

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS,
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER,
F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG.

NEUE FOLGE, BAND 105.

ZEHNTES BIS ZWÖLFTES HEFT.

LEIPZIG.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
DÖRRIENSTRASSE 16.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band für Belgien u. Frankreich Fr. 38.—; Dänemark Kr. 15.—; England £ -14-; Finnland Marka 45.—; Holland fl. 8.50; Japan £ -14-; Italien Lire 45.—; Norwegen

Inhalt.

Seite

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

164. Theodor Curtius und Wilhelm Hechtenberg: Synthese des β-Alanin aus Succinylglycinester 289

165. Theodor Curtius und Wilhelm Hechtenberg: Synthese der γ-Aminobuttersäure aus Glutarsäureglycinester 319

Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.

Ernst Beckmann und Erich Bark: Beiträge zur Beckmannschen Umlagerung von Oximen in Amide 327

A. Schleicher: Diamant- und Graphitstruktur in organischen Verbindungen 350

A. Schleicher: Über Additionsverbindungen des Aluminiumchlorids mit Kohlenwasserstoffen. Ein Beitrag zur Friedel-Craftschen Synthese. (Nach Versuchen von Dipl.-Ing. E. Büttgenbach; ausgeführt aus den Mitteln des A. Classen-Jubiläumsfonds.) 355

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.

K. v. Auwers: Zur Spektrochemie von Verbindungen mit gehäuften Konjugationen 361

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Dörrienstr. 16.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

164. Synthese des β-Alanin aus Succinylglycinester.[1])

Von

Theodor Curtius und **Wilhelm Hechtenberg.**

(Eingegangen am 19. März 1923.)

Bei der Einwirkung von Succinylchlorid auf salzsauren Glycinester durch Kochen in Benzol[2]) wurde nicht der erwartete Succinyldiglycinäthylester,

$$\begin{matrix} CH_2CO.NHCH_2COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2CO.NHCH_2COOC_2H_5 \end{matrix},$$

erhalten, sondern es reagierte nur ein Molekül salzsaurer Ester mit einem Molekül Bernsteinsäurechlorid, wobei sich der cyclische Succinylglycinäthylester,

$$\begin{matrix} CH_2CO \\ | \\ CH_2CO \end{matrix}\!\!>\!NCH_2COOC_2H_5,$$

bildete. Die diesem Ester entsprechende Säure ist schon 1887 von Haller und Arth[3]) durch Erhitzen von Succinimid, Natriumalkoholat und Chloressigester in alkoholischer Lösung dargestellt und als Succinimidoessigsäure beschrieben worden. Läßt man auf den so erhaltenen Succinylglycinäthylester einen Überschuß von Hydrazinhydrat einwirken, so verläuft die Reaktion wieder nicht normal unter Bildung des entsprechenden Hydrazids:

$$\begin{matrix} CH_2CO \\ | \\ CH_2CO \end{matrix}\!\!>\!N.CH_2CO.NHNH_2,$$

---

[1]) Vgl. Wilhelm Hechtenberg, Über die Einwirkung von Glycinester auf Succinylchlorid. Inaug.-Diss. Heidelberg 1920, Heidelberger Verlagsanstalt und Druckerei.

[2]) Ber. **42**, II, 2465 (1909).

[3]) Compt. rend. **105**, 280.

sondern durch Einwirkung von zwei Molekülen Hydrazin auf ein Molekül Ester entsteht unter Auflösung des Ringes nach dem Schema

$$\begin{matrix}CH_2CO\\|\\CH_2CO\end{matrix}\!\!>\!N.CH_2COOC_2H_5 + 2NH_2NH_2$$
Ester

$$= \begin{matrix}CH_2CO.NHCH_2CO.NHNH_2\\|\\CH_2CO.NHNH_2\end{matrix} + C_2H_5OH$$
Hydrazid

Hydrazidosuccinylglycinhydrazid:

$$\begin{matrix}CH_2CO.NHCH_2CO.NHNH_2\\|\\CH_2CO.NHNH_2\end{matrix}.$$

Hydrazidosuccinylglycinhydrazid krystallisiert in farblosen, anisotropen, unregelmäßig begrenzten, zerbrechlichen Täfelchen vom Schmp. 167°, ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und unlöslich in Äther. Dasselbe Hydrazid haben Curtius und Radenhausen[1]) wahrscheinlich schon unter den Händen gehabt. Sie stellten dasselbe aus dem Succinimidoessigsäureester, welchen sie bei der Einwirkung von Bernsteinsäureanhydrid auf salzsauren Glycinester bei Gegenwart von Soda erhalten hatten, mit Hydrazinhydrat dar. Sie gaben dem Körper eine andere Konstitutionsformel. Bei der Bildung des Hydrazids muß stets Hydrazinhydrat im Überschuß vorhanden sein, ferner muß gut gekühlt werden, da sich sonst nebenher ein in Alkohol unlöslicher Körper bildet, der bei 210° schmilzt. Dieser wurde nicht näher untersucht. Hydrazidosuccinylglycinhydrazid gibt in wäßriger Lösung, mit Benzaldehyd geschüttelt, ein weißes Kondensationsprodukt, das bei 198° unter Zersetzung schmilzt, von der Zusammensetzung:

$$\begin{matrix}CH_2CO.NHCH_2CO.NHN{:}CHC_6H_5\\|\\CH_2CO.NHN{:}CHC_6H_5\end{matrix}.$$

Die krystallinische Acetonverbindung vom Schmp. 174°,

$$\begin{matrix}CH_2CO.NHCH_2CO.NHN{:}C(CH_3)_2\\|\\CH_2CO.NHN{:}C(CH_3)_2\end{matrix},$$

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 433 (1895).

wurde durch Kochen des Hydrazids mit Aceton dargestellt. Wird das Hydrazid in wenig konzentrierter Salzsäure gelöst, und läßt man darauf die überschüssige Säure im Exsiccator verdampfen, so erhält man das Hydrazidosuccinylglycinhydraziddichlorhydrat,

$$\begin{array}{l} CH_2CO.NHCH_2CO.NHNH_2, HCl \\ | \\ CH_2CO.NHNH_2, HCl \end{array}$$

Azidobernsteinsäureglycinazid,

$$\begin{array}{l} CH_2CO.NHCH_2CO.N_3 \\ | \\ CH_2CO.N_3 \end{array},$$

wurde aus dem Hydrazid durch Diazotieren mit Natriumnitrit und verdünnter Salzsäure dargestellt. Bei sehr guter Kühlung scheidet es sich dabei zuweilen schon in der wäßrigen Lösung in glänzenden Blättchen ab. Aus dem ätherischen Auszuge erhält man das Azid in denselben weißen, glänzenden Blättchen, die, in eine Flamme gebracht, lebhaft verpuffen. Versuche, die Diazotierung des Hydrazids in eiskalter konzentrierter Salzsäure vorzunehmen, ein Verfahren, das namentlich bei mehrbasischen Säuren sehr oft die Ausbeute an Azid erhöht, hatte in diesem Falle keinen Erfolg. Wenn man die ätherische Azidlösung mit absolutem Alkohol bis zum Aufhören der lebhaften Gasentwicklung erwärmt, so entsteht das Urethan in farblosen, anisotropen Prismen mit unregelmäßigem Bruch; es schmilzt bei 150° unter Zersetzung. Dieses Urethan mußte bei der Hydrolyse β-Alaninäthylester liefern:

$$\begin{array}{l} CH_2CONHCH_2.NHCOOC_2H_5 \\ | \\ CH_2.NHCOOC_2H_5 \\ \text{Urethan} \end{array} \xrightarrow{HCl} \begin{array}{l} CH_2COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2.NH_2, HCl \\ \beta\text{-Alaninäthylesterchlorhydrat} \end{array} + 2CO_2 + 2C_2H_5Cl + 2NH_4Cl + HCHO.$$

Bei der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure im Wasserbad konnte aber neben Kohlendioxyd und Salmiak durch Benzolsulfochlorid kein Kondensationsprodukt mit β-Alanin erhalten werden. Es fiel ein krystalliner Körper aus, welcher bei 125—127° statt bei 111° schmolz und nicht weiter untersucht wurde. Zum Vergleich wurde β-Alaninäthylester, der nach dem Verfahren von Mulder[1]) aus Ammoniak und β-Jod-

[1]) Ber. 9, 1903 (1876).

propionsäure und nachfolgendem Esterifizieren mit alkoholischer Salzsäure dargestellt war, unter denselben Bedingungen wie das Urethan im Rohr erhitzt. Der Bombeninhalt gab hier mit Benzolsulfochlorid sofort das erwartete Benzolsulfo-β-alanin vom Schmp. 111°, ein Beweis, daß β-Alaninester durch alkoholische Salzsäure unter Druck bei 100° noch nicht zersetzt wird. Dagegen hatte der Versuch, das Urethan anstatt mit alkoholischer Salzsäure mit konzentrierter wäßriger Salzsäure unter den gleichen Bedingungen zu spalten, Erfolg. Der Inhalt des Rohres gab sofort mit Benzolsulfochlorid das gesuchte Kondensationsprodukt. Doch wurden nur 30% β-Alanin in dieser Gestalt gewonnen. Hydrolysiert man das Urethan zuerst mit wäßriger Salzsäure, dampft zur Trockne und kocht dann mit alkoholischer Salzsäure auf, so krystallisiert der salzsaure β-Alaninester niemals aus der Lösung aus, auch wenn dieselbe im Vakuum konzentriert wird, während salzsaurer α-Alaninester auf analogem Wege leicht krystallinisch isoliert werden kann.[1])

Ein weiterer Versuch, β-Alanin und zwar unmittelbar aus dem Azid zu gewinnen, stützte sich ebenfalls auf die oben erwähnte, von Curtius und Sieber ausgearbeitete Methode[1]), um α-Aminosäuren aus dem Hydrazid der entsprechenden Carbonsäure unmittelbar zu erhalten. Im vorliegenden Falle sollte aus dem durch Diazotieren des Hydrazidosuccinylglycinhydrazids erhaltenen Azids durch Umlagerung und Hydrolyse in wäßriger Lösung β-Alanin spontan entstehen:

$$\begin{array}{l} CH_2CO.NHCH_2CO.N_3 \\ | \\ CH_2CO.N_3 \\ \text{Azid} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2CO.NHCH_2.N:CO \\ | \\ CH_2N:CO \\ \text{Isocyanat} \end{array}$$

$$\longrightarrow \begin{array}{l} CH_2COOH \\ | \\ CH_2NH_2 \\ \beta\text{-Alanin} \end{array} + 2CO_2 + 2NH_3 + HCHO\,.$$

Zu diesem Zwecke wurde die Hydrazidlösung nach der Vorschrift mit Nitrit und Salzsäure diazotiert, und das Reaktionsgemisch 2 Tage sich selbst überlassen. Hierbei konnte keine Entwicklung von Kohlensäure nachgewiesen werden, jedoch gaben sich reichliche Mengen Stickstoffwasserstoffsäure

[1]) Th. Curtius u. Wilhelm Sieber, Ber. **54**, 1430 (1921).

zu erkennen. Die Flüssigkeit wurde nunmehr eingedampft und die zurückbleibende Krystallmasse mit alkoholischer Salzsäure esterifiziert. Hierbei gelang es jedoch nicht, in dem Reaktionsgemisch β-Alaninäthylesterchlorhydrat nachzuweisen. Es zeigte sich vielmehr, daß das Azid in der wäßrigen Lösung ohne Umlagerung unter Abspaltung von Stickwasserstoff hauptsächlich zu Bernsteinsäure und Aminoessigsäure verseift war. Reichliche Mengen von Bernsteinsäureester und salzsaurem Glycinester wurden erhalten.

$$\begin{matrix} CH_2CO.NHCH_2CO.N_3 \\ | \\ CH_2CO.N_3 \\ \text{Azid} \end{matrix} = 2N_3H + \begin{matrix} CH_2COOH \\ | \\ CH_2COOH \\ \text{Bernsteinsäure} \end{matrix} + \underset{\text{Glykokoll}}{NH_2CH_2COOH}.$$

Wie man sieht, entsteht bei den beschriebenen Hydrolysen außer Kohlensäure auch Formaldehyd. Man kann denselben leicht nachweisen, wenn man die Urethane statt mit Salzsäure mit verdünnter Schwefelsäure abkocht.

Beim Versetzen einer frisch bereiteten Azidlösung mit Anilin sollte man die Entstehung des entsprechenden normalen Anilids unter Abspaltung zweier Moleküle Stickwasserstoff erwarten:

$$\begin{matrix} CH_2CO.NHCH_2CO.N_3 \\ | \\ CH_2CO.N_3 \\ \text{Azid} \end{matrix} + 2C_6H_5NH_2 = \begin{matrix} CH_2CO.NHCH_2CO.NHC_6H_5 \\ | \\ CH_2CO.NHC_6H_5 \\ \text{Anilid} \end{matrix} + 2N_3H.$$

Jedoch wurde auf diese Weise unter Abspaltung von Stickwasserstoff und Stickstoff ein Anilid erhalten, dessen Konstitutionsformel:

$$\begin{matrix} CH_2CO.NHCH_2CO.NHC_6H_5 \\ | \\ CH_2NHCO.NHC_6H_5 \end{matrix}$$

einwandfrei festgestellt wurde.

$$\begin{matrix} CH_2CO.NHCH_2CO.N_3 \\ | \\ CH_2CO.N_3 \\ \text{Azid} \end{matrix} + 2C_6H_5NH_2 = \begin{matrix} CH_2CO.NHCH_2CO.NHC_6H_5 \\ | \\ CH_2NH.CO.NHC_6H_5 \\ \text{Anilid} \end{matrix} + N_3H + N_2.$$

Dieses Anilid bildet schwer lösliche, farblose, anisotrope, prismatische Tafeln, meist sehr schief zur Längsachse auslöschend, vom Schmp. 223—224°. Daneben bilden sich kleine Mengen eines krystallinen, bei 195° schmelzenden Körpers, welcher wahrscheinlich das normale Anilid darstellt. Derselbe wurde

keiner näheren Untersuchung unterzogen. Bei der Einwirkung von Anilin auf das Azid lagen, wenn ein Molekül N_3H und ein Molekül N_2 bei der Reaktion auftraten, zwei Möglichkeiten vor. Entweder trat die Verseifung durch das Anilin (N_3H-Abspaltung) an der längeren Kette oder an der kürzeren Kette ein und analog die Abspaltung des Moleküls Stickstoff. Die entstehenden Anilide $C_{12}H_{20}O_3N_4$ entsprächen dann den Formelbildern:

(1) $\begin{matrix} CH_2CO.NHCH_2CO.NHC_6H_5 \\ | \\ CH_2NHCO.NHC_6H_5 \end{matrix}$ oder (2) $\begin{matrix} CH_2CO.NHCH_2NHCO.NHC_6H_5 \\ | \\ CH_2CO.NHC_6H_5 \end{matrix}$

Die Entscheidung, welches Anilid vorlag, ließ sich durch Hydrolyse einwandfrei herbeiführen. Bei der Hydrolyse mit Salzsäure im Bombenrohr sollten sich im ersteren Falle β-Phenylureidopropionsäure, Glykokollchlorhydrat und salzsaures Anilin bilden:

(1) $\begin{matrix} CH_2CO.NHCH_2CO.NHC_6H_5 \\ | \\ CH_2NHCO.NHC_6H_5 \end{matrix}$

Anilid

$$\longrightarrow \begin{matrix} CH_2COOH \\ | \\ CH_2NH.CO.NHC_6H_5 \end{matrix} + NH_2CH_2COOH, HCl + C_6H_5NH_2, HCl.$$

Phenylureidopropionsäure Glykokoll Anilin

Im zweiten Falle dagegen mußten Bernsteinsäure, salzsaures Anilin, Salmiak, Formaldehyd und Kohlensäure entstehen:

(2) $\begin{matrix} CH_2CO.NHCH_2NHCO.NHC_6H_5 \\ | \\ CH_2CO.NHC_6H_5 \end{matrix}$

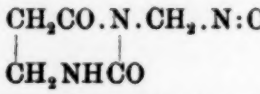
Anilid

$$\longrightarrow \begin{matrix} CH_2COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{matrix} + 2C_6H_5NH_2, HCl + CO_2 + HCHO + 2NH_4Cl.$$

Bernsteinsäure Anilin

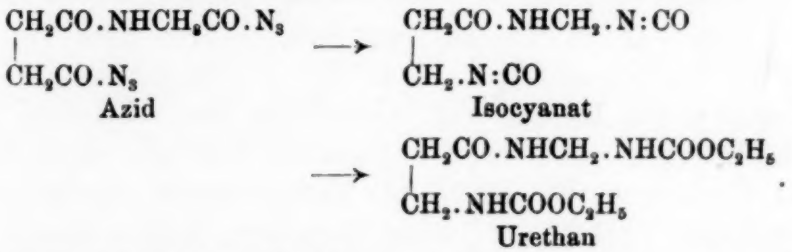
Die Hydrolyse entschied, daß das Anilid von der Formel (1) vorlag. Die nach der gegebenen Gleichung entstehenden Spaltungsprodukte, Phenylureidopropionsäure, Glykokoll und Anilin, konnten nachgewiesen werden. Phenylureidopropionsäure krystallisierte aus der salzsauren Lösung des Bombeninhalts freiwillig aus.

Das Isocyanat,

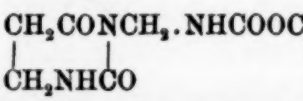


wurde aus dem Azidosuccinylglycinazid durch Kochen in Tetrachlorkohlenstoff, bis die Entwicklung von Stickstoff beendet war, nach dem Erkalten der Lösung in feinen weißen Nadeln erhalten, welche bei 93° schmelzen. Es ist ein äußerst empfindlicher Körper: Schon nach kurzem Stehen an der Luft tritt Veränderung ein, wobei man eine in Wasser schwer lösliche, bei 300° noch nicht schmelzende Substanz erhält. Dieselbe stellt wahrscheinlich einen hochmolekularen Harnstoff dar. Die gleiche Substanz setzt sich schon beim Kochen des Azids in Tetrachlorkohlenstoff als unvermeidliches Nebenprodukt in Krusten auf dem Boden des Kölbchens ab, und zwar in wechselnden Mengen, je nachdem es gelingt, möglichst wasserfrei zu arbeiten.

Aus dem beschriebenen Isocyanat wäre durch Erwärmen mit absolutem Alkohol das gleiche Urethan zu erwarten gewesen, welches wir, wie beschrieben, direkt aus dem Azid durch Kochen mit absolutem Alkohol dargestellt hatten:

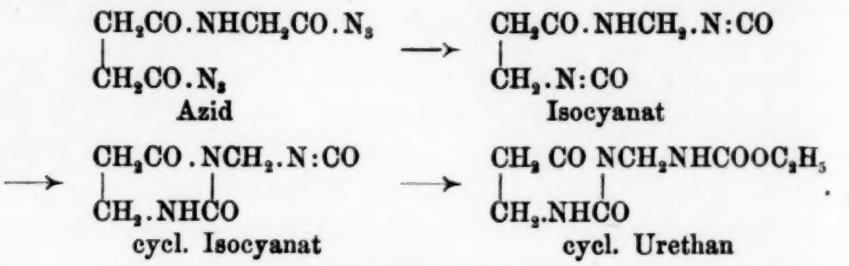


Es zeigte sich aber, daß das auf diesem Umweg über das Isocyanat dargestellte Urethan merkwürdigerweise nicht mit dem aus dem Azid durch Kochen mit Alkohol direkt bereiteten identisch war. Es besaß die Konstitution eines cyclischen Urethans von der Formel:

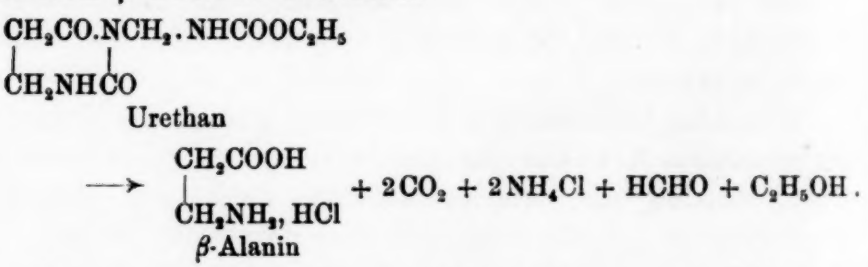


Diese Tatsache läßt sich wohl dadurch erklären, daß bei der Bildung des Isocyanats nur eine der beiden endständigen Isocyanatgruppen beständig ist und als solche mit Alkohol weiterhin unter Urethanbildung reagiert, während die zweite

Gruppe unter Wasserstoffwanderung in eine ringförmige Harnstoffgruppe übergeht:



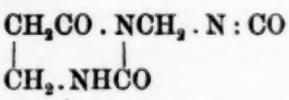
Das auf diese Weise erhaltene Urethan schmilzt scharf bei 124°, das vorhin beschriebene bei 150—152° unter Zersetzung. Die Hydrolyse mußte über die Richtigkeit der Konstitution dieses Körpers wiederum Aufschluß geben. Schließlich mußte auch hier β-Alanin entstehen:



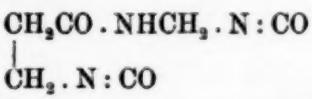
Dies war in der Tat der Fall. Wurde aber das Rohr nur auf Wasserbadtemperatur erhitzt, so erhielten wir nach dem Einengen des Inhalts und Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser einen vollkommen unlöslichen Rest, der erst aus sehr viel kochendem Wasser in an beiden Enden regelmäßig zugespitzten, wohl ausgebildeten, länglichen Tafeln, die bei 300° noch nicht schmelzen, sich ausschied. Dieser Körper gibt beim Erwärmen mit Schwefelsäure Geruch nach Formaldehyd. Der in Wasser lösliche Teil des eingeengten Bombeninhalts gab mit Benzolsulfochlorid sofort das Kondensationsprodukt mit β-Alanin vom Schmp. 111°. Wurde der hochschmelzende Körper aber im Rohr mit Salzsäure auf 110° erhitzt, so erhielten wir beim Eindampfen des Bombeninhalts einen in Wasser vollkommen löslichen Rückstand, der gleichfalls Benzolsulfo-β-alanin lieferte. Leider konnte die Konstitution dieses hochschmelzenden Körpers von der empirischen Zusammensetzung $C_7H_{10}O_3N_4$ nicht mit Sicherheit festgestellt werden, doch ist er offenbar ein Zwischenprodukt, welches bei schwächerer

Hydrolyse des Urethans zunächst entsteht, und dann erst bei stärkerer Einwirkung der Salzsäure β-Alanin liefert. Denn wurde das Urethan im Rohr sofort auf 110° erhitzt, so erhielten wir keinen in Wasser unlöslichen Rückstand mehr, und die Lösung lieferte mit Benzolsulfochlorid das gesuchte Kondensationsprodukt des β-Alanins ohne weiteres. Wegen der sehr geringen Ausbeute bei der Darstellung dieses Urethans über das Isocyanat konnten ausführliche Versuche nicht angestellt werden, um das β-Alanin als solches zu isolieren.

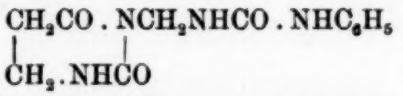
Aus dem Isocyanat



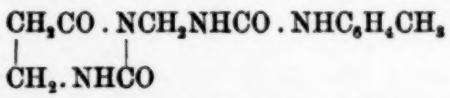
— das Isocyanat



konnte ja nicht erhalten werden — wurden durch Einwirkung von Anilin und p-Toluidin die erwarteten krystallinen Anilide gewonnen; und zwar das eigentliche Anilid:

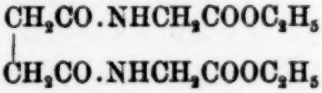


als ein bei 183° schmelzender, in Eisessig leicht löslicher und in Wasser schwer löslicher Körper; die Verbindung des Isocyanats mit p-Toluidin:



schmolz bei 205°, war leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol und unlöslich in Wasser.

Da es, wie oben beschrieben, nicht gelungen war, Succinyldiglycinäthylester:



analog der Methode von Franzen[1]) durch Einwirkung von salzsaurem Glykokollester auf Bernsteinsäurechlorid herzustellen, so wurde derselbe Versuch mit dem freien Ester

[1]) Ber. 42, II, 2465 (1909).

unternommen. Glykokolläthylester reagierte schon in benzolischer Lösung unter starker Erwärmung mit Succinylchlorid, wobei jedoch 50% der angewandten Menge des Esters durch Bildung von Glykokollesterchlorhydrat der Reaktion, wie folgende Gleichung zeigt,

$$\begin{matrix} CH_2CO.Cl \\ | \\ CH_2CO.Cl \end{matrix} + 4\,NH_2CH_2COOC_2H_5 = \begin{matrix} CH_2CO.NHCH_2COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2CO.NHCH_2COOC_2H_5 \end{matrix} + 2\,NH_2CH_2COOC_2H_5, HCl$$

Succinylchlorid — Glycinester — Succinyldiglycinester — salzs. Glycinester

verloren ging. Succinyldiglycinäthylester krystallisiert in lang gestreckten prismatischen Krystallen, die an den Enden nahezu rechtwinklig begrenzt sind, schief zur Längsachse auslöschen und bei 127° schmelzen. Er war identisch mit dem schon früher von Curtius und Pringsheim[1]) aus Succinazid und Glykokollester dargestellten.

Das entsprechende Hydrazid

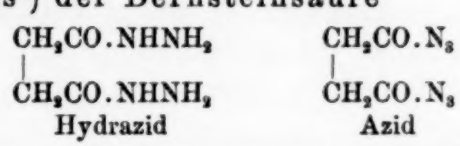
$$\begin{matrix} CH_2CO.NHCH_2CO.NHNH_2 \\ | \\ CH_2CO.NHCH_2CO.NHNH_2 \end{matrix}$$

wurde durch Einwirkung des Esters auf Hydrazinhydrat in der Kälte als glänzende, schwach anisotrope Täfelchen, mit wenig regelmäßiger Umgrenzung, vom Schmp. 220° erhalten. Succinyldiglycinhydrazid ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und unlöslich in Äther. Mit Benzaldehyd gibt er ein bei 238° schmelzendes Kondensationsprodukt. Wenn man den Succinyldiglycinäthylester in absolut-alkoholischer Lösung zu der berechneten Menge Hydrazinhydrat fügt, so scheidet sich nach kurzem Erwärmen ein flockiges Produkt aus, das, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 225° schmilzt. Auch dieser Körper ist offenbar ein Hydrazid des Succinyldiglycinesters. Aber sein Kondensationsprodukt mit Benzaldehyd schmilzt schon bei 196°. Diese Körper wurden noch nicht näher untersucht, ebenso wie die Azide, welche aus den beiden Hydraziden sich bilden müssen.

[1]) Dies. Journ. [2] 91, 22 (1915).

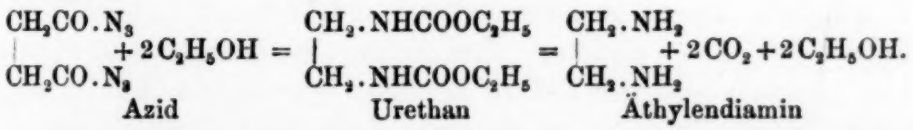
Wie aus den beschriebenen Untersuchungen hervorgeht, geben dieselben bis jetzt keine praktisch verwertbare Methode zur Darstellung von β-Alanin, wie dies für α-Alanin nach der Synthese von Curtius und Sieber[1]) der Fall ist. Hätten die salzsauren β-Alaninester ähnliche Eigenschaften wie die α-Alanin- oder der Glykokollester, namentlich in bezug auf Löslichkeit in Alkohol, so würde man auch nach der von uns gefundenen Synthese beträchtliche Ausbeuten der β-Aminosäure isolieren können, während die Darstellung des β-Alanins wie beschrieben hier immer des Umweges über das Kondensationsprodukt mit Benzolsulfochlorid bedarf.

Die vorliegenden Untersuchungen gaben Anlaß, noch einmal die Eigenschaften des schon früher dargestellten Hydrazids[2]) und des Azids[3]) der Bernsteinsäure



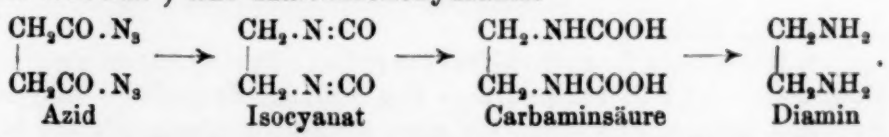
Hydrazid Azid

genauer zu prüfen. Nach der Curtiusschen Reaktion gelang es, aus Succindiazid über das Urethan Äthylendiamin herzustellen.



Azid Urethan Äthylendiamin

Da nach den alten Beobachtungen nur sehr geringe Ausbeuten an Äthylendiamin erhalten wurden, versuchten wir, die Base aus Succindihydrazid durch Diazotieren in wäßriger Lösung direkt ohne die Zwischenprodukte zu gewinnen, ähnlich der Darstellung des Glykokolls nach der Methode von Curtius und Sieber[1]) aus Malonmonohydrazid.



Azid Isocyanat Carbaminsäure Diamin

Zu diesem Zwecke wurde das Succindihydrazid diazotiert und das Reaktionsgemisch 2—3 Tage bis zur Auflösung des flockig

[1]) Ber. **54**, 1480 (1921).
[2]) Schöfer u. Schwan, dies. Journ. [2] **51**, 190 (1895).
[3]) Curtius, dies. Journ. **52**, 221 (1895).

abgeschiedenen Azids und bis zur Beendigung der lebhaften Gasentwicklung sich selbst überlassen. Starke Entwicklung von Stickwasserstoff zeigte sich dabei. Nach dem Einengen der Lösung und Trocknen des salzsauren Rückstandes erhielten wir beim Erhitzen derselben mit der 5 fachen Menge Ätzkalk ein Destillat, das aus einer wäßrigen Flüssigkeit mit einem teerartig riechenden Öl bestand. Nachdem das Destillat von dem Öl abfiltriert war, lieferte es nach dem Ansäuern und Eindampfen Äthylendiaminchlorhydrat in farblosen anisotropen, meist rhomboedrisch begrenzten Tafeln, die bei 270° noch nicht schmelzen.[1]) Die Ausbeute an salzsaurem Diamin war natürlich nur sehr gering, da ja ein großer Teil des Azids ohne Umlagerung in wäßriger Lösung beim Stehenlassen zu Bernsteinsäure und Stickstoffwasserstoffsäure verseift worden war.

Wenn man Succindiazid in einem indifferenten Medium bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung kocht, so erhält man durch Destillation im Vakuum das Äthylenisocyanat

$$\begin{matrix} CH_2 . N : CO \\ | \\ CH_2 . N : CO \end{matrix}$$

als wasserhelle, lichtbrechende, die Augen stark reizende Flüssigkeit, die unter 25 mm Druck bei 75° und unter 50 mm Druck bei 105° siedete. Das bisher unbekannte Äthylenisocyanat[2]) ist gegen äußere Einflüsse sehr empfindlich; schon nach kurzem Stehen an feuchter Luft tritt Trübung unter Harnstoffbildung ein. Absoluter Alkohol addiert sich an das Äthylenisocyanat nach kurzem Erwärmen zu dem bereits von Fischer und Koch[3]) dargestellten Äthylendiurethan

$$\begin{matrix} CH_2 . NHCOOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 . NHCOOC_2H_5 \end{matrix}$$

[1]) Vgl. Beilst. I, 1152.

[2]) Neuerdings von G. Schroeter und Chr. Seidler erwähnt: Dies. Journ. [2] **105**, 165 (1922). — Das von uns dargestellte Äthylenisocyanat verhielt sich aber, wie oben ersichtlich, gegen Alkohol und Anilin normal. Mit Wasser entstand aber neben dem gewöhnlichen Äthylenharnstoff der oben beschriebene nicht aufgeklärte Körper, welcher vielleicht zu den von Schroeter genannten cyclischen Derivaten des von Nusshag untersuchten Äthylenisocyanats gehört. Die Dissertation des Herrn Nusshag haben wir nicht einsehen können.

[3]) Ann. Chem. 227, 232.

vom Schmp. 110°. Mit Wasser reagiert das Bernsteinsäureisocyanat schon in der Kälte unter Wärme- und Kohlensäureentwicklung. Es entsteht dabei fast nur Äthylenharnstoff, derselbe, welcher sich bei der Erwärmung des Azids mit Wasser bildet.[1]) Nebenher entstand noch in geringer Menge ein weißer, schwer löslicher Niederschlag, welcher durch Umkrystallisieren aus viel heißem Wasser ein aus kleinen dünnen, langen anisotropen, ineinander verfilzten Prismen bestehendes Pulver bildete, das bei 300° noch nicht schmilzt. Läßt man das Isocyanat länger an feuchter Luft stehen, so erstarrt die Flüssigkeit allmählich zu einem Krystallbrei, der in der Hauptsache aus obigem, schwer löslichem Körper besteht, und nur wenig eigentlichen Äthylenharnstoff enthält. Dieser Körper ist in Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol unlöslich, in Wasser und Eisessig schwer löslich. Die Analysen ergeben als empirische Formel die Zusammensetzung $C_5H_8N_2O_2$. Die Konstitution des Körpers wurde noch nicht ermittelt.

Wird eine Lösung des Isocyanats in Tetrachlorkohlenstoff mit Anilin versetzt, so fällt der bisher unbekannte Äthylendiphenylharnstoff,

$$\begin{matrix} CH_2.NHCONHC_6H_5 \\ | \\ CH_2.NHCONHC_6H_5 \end{matrix},$$

in farblosen, breiten, anisotropen, rosettenförmig vereinigten Prismen, mit fast geraden Enden aus, die bei 245° schmelzen; sie sind leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol und unlöslich in Wasser.

$$\underset{\text{Isocyanat}}{\begin{matrix} CH_2.N{:}CO \\ | \\ CH_2.N{:}CO \end{matrix}} + 2NH_2C_6H_5 = \underset{\text{Äthylendiphenylharnstoff}}{\begin{matrix} CH_2.NHCONHC_6H_5 \\ | \\ CH_2.NHCONHC_6H_5 \end{matrix}}.$$

Das normale Anilid der Bernsteinsäure,

$$\begin{matrix} CH_2CO.NHC_6H_5 \\ | \\ CH_2CO.NHC_6H_5 \end{matrix},$$

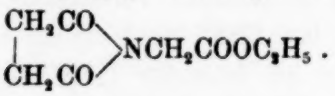
entsteht beim Versetzen der ätherischen Succinazidlösung mit der berechneten Menge Anilin in rechtwinklig abgebrochenen

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 221 (1895).

langen Prismen, mit geringer Auslöschung schief zur Längsachse, die bei 228° schmelzen, in Alkohol leicht und in Wasser unlöslich sind.[1])

Beschreibung der Versuche.

Succinylglycinäthylester,



10 g Bernsteinsäurechlorid[2]) werden mit 9 g salzsaurem Glycinäthylester in 50 ccm Benzol auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der lebhaften Salzsäureentwicklung am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Benzols erstarrt die zurückgebliebene dunkle Flüssigkeit erst nach längerem Stehen in der Kälte zu einer festen Krystallmasse, die abgesaugt und aus Äther umkrystallisiert wird. Man erhält den Succinylglycinäthylester in langen, schmalen, farblosen, anisotropen Prismen, etwas schräg abgebrochen, mit schiefer Auslöschung gegen die Längsachse, die bei 67° schmelzen. Die Krystalle sind leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Äther. Erhalten 52% der Theorie. Falls die Flüssigkeit nach dem Abdestillieren des Benzols gar nicht oder nur sehr schlecht erstarrt, so erhält man den Succinylglycinäthylester aus der Masse durch Fraktionieren im Vakuum unter 32 mm bei 198°. Das Destillat erstarrt beim Abkühlen sofort zu feinen Nadeln.

I. 0,1448 g gaben 0,2766 g CO_2 und 0,0807 g H_2O.
0,3121 g „ 20,85 ccm N bei 18° und 759 mm.
II. 0,6926 g „ 45,7 ccm N bei 18° und 758 mm.

	Berechnet für $C_8H_{11}O_4N$ (185):	Gefunden: I.	II.
C	51,86	52,09	— %
H	5,99	6,23	— „
N	7,56	7,67	7,56 „.

---

[1]) Ann. Chem. 162, 187.

[2]) Vorländer, Ann. Chem. 280, 183 (1894). Erhitzt man das Gemisch von Phosphorpentachlorid und Bernsteinsäure höchstens bis 110°, so erhält man bis 85% Ausbeute.

Hydrazidosuccinylglycinhydrazid,

$$\begin{array}{l} CH_2CO.NHCH_2CO.NHNH_2 \\ | \\ CH_2CO.NHNH_2 \end{array}$$

3 g Hydrazinhydrat werden langsam unter Kühlung mit 3 g Succinylglycinäthylester versetzt. Das Gemisch beginnt schon zu erstarren, nachdem es mit der ersten Hälfte des Esters versetzt ist. Nachdem der dann noch übrige Ester unter gutem Umrühren hinzugefügt ist, wird die Krystallmasse aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Das Hydrazidosuccinylglycinhydrazid krystallisiert in farblosen, anisotropen, unregelmäßig begrenzten zerbrechlichen Täfelchen, die bei 167° unter Zersetzung schmelzen. Die Substanz ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und unlöslich in Äther. Die Ausbeute beträgt 92% der Theorie.

Ein Überschuß von Hydrazinhydrat muß stets bei guter Kühlung vorhanden sein, da sich sonst nebenher ein in Alkohol unlöslicher Körper vom Schmp. 210° bildet, der nicht näher untersucht wurde.

I. 0,1086 g gaben 0,1414 g CO_2 und 0,0630 g H_2O.
0,1004 g „ 29,85 ccm N bei 14° und 766 mm.
II. 1,61 mg „ 0,4763 ccm N bei 17° und 754 mm.

	Berechnet für $C_6H_{12}O_3N_6$ (203):	Gefunden: I.	II
C	35,44	35,51	— %
H	6,45	6,49	— „
N	34,48	34,15	34,42 „

Dibenzal-Hydrazidosuccinylglycinhydrazid,

$$\begin{array}{l} CH_2CO.NHCH_2CO.NHN{:}CHC_6H_5 \\ | \\ CH_2CO.NHN{:}CHC_6H_5 \end{array}$$

Hydrazidosuccinylglycinhydrazid wird in wenig Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Benzaldehyd geschüttelt. Sofort fällt ein weißes Produkt aus, das nach dem Abfiltrieren aus Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser umkrystallisiert wird. Man erhält so farblose, anisotrope, winzige, unregelmäßig begrenzte Täfelchen, die unter Zersetzung bei 218° schmelzen. Leicht löslich in Eisessig, schwerer in Wasser, unlöslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Aceton.

0,1149 g gaben 0,2661 g CO_2 und 0,0578 g H_2O.
0,1055 g „ 16,68 ccm N bei 14° und 755 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{21}O_3N_5$ (379,22):		Gefunden:
C	63,28	63,16 %
H	5,58	5,62 „
N	18,47	18,39 „ .

Diaceton-Hydrazidosuccinylglycinhydrazid,

$$\begin{array}{l} CH_2CO.NHCH_2CO.NHN{:}C(CH_3)_2 \\ | \\ CH_2CO.NHN{:}C(CH_3)_2 \end{array}$$

Hydrazidosuccinylglycinhydrazid wird mit überschüssigem Aceton gekocht, bis es sich nach Zusatz einiger Tropfen Wasser klar löst. Nach längerem Stehen in der Kälte scheidet sich ein farbloses, schwach anisotropes Krystallpulver aus, das aus Alkohol umkrystallisiert bei 174° schmilzt. Die Acetonverbindung ist leicht löslich in Alkohol, schwerer in Eisessig und unlöslich in Äther.

0,1223 g gaben 0,2273 g CO_2 und 0,0791 g H_2O.
0,1102 g „ 23,6 ccm N bei 16° und 748,5 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{21}O_3N_5$ (283):		Gefunden:
C	50,84	50,69 %
H	7,47	7,24 „
N	24,73	24,47 „ .

Hydrazidosuccinylglycinhydrazid-dichlorhydrat,

$$\begin{array}{l} CH_2CO.NHCH_2CO.NHNH_2, HCl \\ | \\ CH_2CO.NHNH_2, HCl \end{array}$$

0,5 g Hydrazid werden mit so viel Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt, bis es sich gerade löst. Nach kurzem Stehen erstarrt die Flüssigkeit zu einem Gewirr von anisotropen, farblosen Krystallnädelchen. Im Exsiccator getrocknet schmilzt das Chlorhydrat bei 174°. Aus Wasser krystallisiert es strahlig oder faserig. Erhalten 0,55 g.

0,2350 g gaben . . . . . 0,2508 g AgCl
berechnet für $C_6H_{13}O_3N_5.2HCl$ . . 0,2440 g AgCl

Azidosuccinylglycinazid,

$$\begin{array}{l} CH_2CO.NHCH_2CO.N_3 \\ | \\ CH_2CO.N_3 \end{array}$$

0,5 g Hydrazid werden in etwas Wasser gelöst und mit 3 g 16 prozent. Salzsäure versetzt. Zu dieser mit Äther überschichteten, gut gekühlten salzsauren Hydrazidlösung wird eine Auflösung von 0,35 g Natriumnitrit in wenig Wasser hinzugetropft. Nach dem Diazotieren wird die ätherische Schicht von der wäßrigen getrennt, mit etwas Wasser gewaschen und über Calciumchlorid einige Stunden getrocknet. Nach dem Abblasen des Äthers erhält man das Azid als weiße, glänzende Blättchen. In der Flamme verpuffen sie lebhaft.

Urethan aus Azidosuccinylglycinazid,

$$\begin{array}{l} CH_2CO.NHCH_2.NHCOOC_2H_5 \\ | \\ CH_2.NHCOOC_2H_5 \end{array}$$

2 g Hydrazidosuccinylglycinhydrazid werden in 10 ccm Wasser und 10 g 16 prozent. Salzsäure gelöst und mit einer Lösung von 1,4 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser wie beschrieben diazotiert. Die ätherische Azidlösung wird über Natriumsulfat gut getrocknet, mit 25 ccm vollkommen wasserfreiem Alkohol gemischt und bei langsamem Abdestillieren des Äthers bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung auf dem Wasserbade erwärmt. Das Ende der Reaktion wird im Verdrängungsapparat beobachtet. Nach dem Abdampfen des Alkohols erhält man eine weiße Krystallmasse, welche, aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert, kleine farblose anisotrope Prismen mit unregelmäßigem Bruch liefert, die unter Zersetzung bei 150—152° schmelzen. Die Ausbeute war, wie man erwarten konnte, schlecht. Erhalten: 0,5 g, d. i. 26% der Theorie. Das Urethan ist leicht löslich in Alkohol, Wasser und Aceton, unlöslich in Äther.

0,1050 g gaben 0,1760 g CO_2 und 0,0711 g H_2O.
0,1116 g „ 15,4 ccm N bei 14° und 743,6 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{19}O_5N_3$ (261):		Gefunden:
C	45,97	45,72 %
H	7,33	7,57 „
N	16,09	16,04 „ .

Hydrolyse des Urethans aus Azidosuccinylglycinazid mit alkoholischer Salzsäure.

1 g Urethan wurde im Bombenrohr auf dem Wasserbade mit 10 ccm alkoholischer Salzsäure 5 Stunden erhitzt. Es entstand eine braune Flüssigkeit mit einer darüber lagernden hellgelben, flüssigen Schicht. Beim Öffnen des Rohres entwich unter starkem Druck Kohlensäure und Chloräthyl. Bei dem Versuch, den entstandenen Formaldehyd durch Einleiten des aus dem Rohr entweichenden Gases in fuchsinschweflige Säure nachzuweisen, entstand beim Erwärmen eine rotviolette Färbung, die sich aber auch bildete, wenn man eine verdünnte Lösung derselben fuchsinschwefligen Säure mit etwas Salzsäure und Äthylalkohol erwärmte. Der Bombeninhalt ward durch Filtrieren über Glaswolle von dem ausgeschiedenen Salmiak befreit und im Exsiccator eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und mit Äther ausgezogen. Der ätherische Auszug lieferte beim Eindampfen ein braunes Öl von esterartigem Geruch, das bei 160° siedete, also kein Bernsteinsäurediäthylester sein konnte. Der wäßrige Anteil ergab mit Benzolsulfochlorid eine weiße Krystallmasse, die aber bei 125 bis 127° schmolz, während die erwartete Benzolsulfo-β-alaninverbindung einen Schmelzpunkt von 111° besitzt.

Verhalten von β-Alanin gegen alkoholische Salzsäure.

0,5 g β-Alaninäthylester wurde mit 5 ccm alkoholischer Salzsäure im Bombenrohr 6 Stunden im Wasserbad erhitzt. Beim Öffnen des Rohres entwich Chloräthyl. Der Bombeninhalt wurde mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt und mit Äther gut ausgeschüttelt. Beim Einengen des ätherischen Auszuges verdampfte der Äther ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Der wäßrige Anteil lieferte beim Eindampfen eine dicke, gelbe Flüssigkeit, die sehr schwierig nur bei starker Abkühlung stellenweise Krystallausscheidung zeigte. Wurde die Flüssigkeit mit Benzolsulfochlorid behandelt, so entstand reichlich Benzolsulfo-β-alanin vom Schmelzpunkt 111° in farblosen, anisotropen Täfelchen von unregelmäßigem Bruch.

Hydrolyse des Urethans aus Azidosuccinylglycinazid mit wäßriger Salzsäure.

I. 1 g Urethan wurde im Bombenrohr auf dem Wasserbade mit 8 ccm konzentrierter Salzsäure 5 Stunden erhitzt. Beim Öffnen des Rohres entwichen Ströme von Kohlensäure unter starkem Druck. Nach dem Eindampfen des Bombeninhalts ward die zurückbleibende Krystallmasse mit Wasser aufgenommen, zur Vertreibung des Ammoniaks mit Natronlauge destilliert und letzteres in Salzsäure aufgefangen. Erhalten 0,37 g NH_3, berechnet 0,4 g NH_3. Auf Zusatz von Benzolsulfochlorid zu der alkalischen Flüssigkeit fiel Benzolsulfo-β-alanin vom Schmp. 111° aus. Erhalten wurden 0,25 g Benzolsulfo-β-alanin, was einer Menge von 0,104 g β-Alanin oder 30% Ausbeute entspricht.

II. 1 g Urethan wurde, wie unter I angegeben, mit wäßriger Salzsäure hydrolysiert. Der Bombeninhalt ward eingedampft und der Rückstand im Exsiccator mehrere Tage getrocknet; hierauf wurde mit alkoholischer Salzsäure esterifiziert und vom unlöslichen Salmiak abfiltriert. Beim Einengen des alkoholischen Filtrats im Exsiccator hinterblieb eine gelbe, dicke Flüssigkeit, aus der β-Alaninäthylesterchlorhydrat als solcher leider nicht krystallisierte. Mit Benzolsulfochlorid entstand das Produkt mit β-Alanin.

Hydrolyse des Azidosuccinylglycinazids in wäßriger Lösung.

10 g Hydrazid wurden, wie oben angegeben, mit der berechneten Menge Salzsäure und Nitrit diazotiert. Die wäßrige Azidlösung blieb bis zum Aufhören der lebhaften Entwicklung von Stickstoffwasserstoffsäure 2—3 Tage stehen. Nach dem Eindampfen der Flüssigkeit ward die zurückbleibende, im Exsiccator gut getrocknete Krystallmasse mit alkoholischer Salzsäure am Rückflußkühler eine Viertelstunde erwärmt. Hierauf wurde von dem ungelösten Salmiak und Kochsalz abfiltriert. Aus dem Filtrat schied sich bei guter Abkühlung Glycinäthylesterchlorhydrat vom Schmp. 144° ab. Die Mutterlauge lieferte nach dem Einengen im Exsiccator eine dicke, braune, ölige Masse und darüber eine dünne, hellgelbe Flüssigkeit. Letztere

wurde mehrere Male mit Äther aufgenommen; nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb reiner Bernsteinsäureäthylester vom Siedep. 208°. Das dicke, braune Öl wurde noch einmal mit alkoholischer Salzsäure aufgekocht und wieder im Exsiccator eingeengt. In einer Kältemischung erstarrte es allmählich. Die erhaltene Krystallmasse von Glycinäthylesterchlorhydrat wurde von der daran haftenden Schmiere durch Abpressen auf Ton befreit und aus wenig Alkohol umkrystallisiert.

	Gefunden:	Berechnet:
Bernsteinsäurediäthylester . . .	3,2 g	8,5 g
Salzsaurer Glycinäthylester . .	4,8 g	6,8 g

Dianilid aus Azidosuccinylglycinazid (halbumgelagertes Dianilid),

$$\begin{matrix} CH_2CO.NHCH_2CO.NHC_6H_5 \\ | \\ CH_2.NHCO.NHC_6H_5 \end{matrix}$$

Die ätherische Azidlösung (aus 8 g Hydrazidosuccinylglycinhydrazid) wird mit der berechneten Menge Anilin (2,2 g) versetzt. Sofort scheidet sich eine Krystallmasse ab, die bei längerem Stehen sich noch vermehrt. Aus Alkohol nach Zusatz von etwas Wasser umkrystallisiert, erhält man farblose, anisotrope, prismatische Tafeln, die meist sehr schief zur Längsachse auslöschen, vom Schmp. 223—224°. Erhalten 2,2 g. Die Substanz ist leicht löslich in Eisessig und Alkohol, unlöslich in Wasser.

Wird der flockige Niederschlag sofort nach dem Versetzen der ätherischen Azidlösung mit Anilin abfiltriert, so erhält man nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol eine geringe Menge weißer, später rötlich werdender Krystalle vom Schmp. 195°, die nicht näher untersucht wurden. Das Filtrat liefert beim Stehenlassen weiterhin die Hauptmasse der oben geschilderten Substanz. Dem Hauptprodukt, welches das halbumlagerte Anilin zweifellos darstellt, bleibt in geringer Menge etwas von dem Körper vom Schmp. 195°, welcher wahrscheinlich das Normalanilid ist, beigemengt. Aus diesem Grunde stimmen die aus den Analysen erhaltenen Werte nicht genau mit den berechneten überein; auch gaben die Analysen von

aus verschiedenen Versuchen erhaltenen Substanzmengen keine genau übereinstimmenden Werte.

I. a) 0,1243 g gaben 0,2936 g CO_2 und 0,0589 g H_2O.
b) 0,1423 g „ 0,3359 g CO_2 „ 0,0636 g H_2O.
a) 2,677 mg „ 0,3881 ccm N bei 22° und 757 mm.
b) 2,2718 mg „ 0,3274 ccm N bei 22° „ 757 mm.

II. a) 0,1477 g „ 0,3500 g CO_2 und 0,0737 g H_2O.
a) 2,6336 mg „ 0,3470 ccm N bei 22,5° und 752 mm.
b) 2,953 mg „ 0,3901 ccm N bei 22,5° „ 750 mm.

	Berechnet für $C_{18}H_{20}O_3N_4$ (340):	Gefunden: I. a)	I. b)	II. a)	II. b)	
C	63,5	64,42	64,38	64,6	—	%
H	5,9	5,3	5,1	5,5	—	„
N	16,4	16,7	16,6	15,06	15,06	„ .

Spaltung des halbumgelagerten Dianilids,

$$\begin{array}{l} CH_2CO.NHCH_2CO.NHC_6H_5 \\ | \\ CH_2.NHCONHC_6H_5 \end{array}$$

0,5 g Substanz werden im Bombenrohr auf dem Wasserbade mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure 4 Stunden lang erhitzt. Beim Öffnen des Rohres ist kein Druck vorhanden. Läßt man den Bombeninhalt einige Zeit stehen, so scheidet sich eine dicke Krystallmasse aus, die über Asbestwolle abfiltriert wird. Durch Umkrystallisieren aus wenig Wasser erhält man Phenyl-β-ureidopropionsäure in rhomboedrischen oder mehr quadratisch begrenzten Täfelchen, auch prismatisch verlängert, zu den Begrenzungen schief auslöschend, vom Schmp. 172°. Sie zeigte die bekannten Eigenschaften, war leicht löslich in Aceton und Alkohol, schwer löslich in Äther und kaltem Wasser.[1])

I. 3,219 mg gaben 0,3744 ccm N bei 19° und 750,5 mm.
0,1254 g „ 0,2639 g CO_2 und 0,0651 g H_2O.

II. 3,525 mg „ 0,4156 ccm N bei 20,5° und 750 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_3N_2$ (208):	Gefunden: I.	II.	
C	57,66	—	57,39	%
H	5,81	—	5,8	„
N	13,64	13,43	13,53	„ .

[1]) Rec. 9, 60.

Das Filtrat des Bombeninhalts wird eingedampft, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und zur Vertreibung des Anilins mit Natronlauge destilliert. Hierauf wird vollkommen zur Trockne verdampft und der Rückstand mit alkoholischer Salzsäure aufgekocht. Man erhält nach nochmaligem Abdampfen eine braune Krystallmasse, die durch Umkrystallisieren aus Alkohol salzsauren Glycinäthylester vom Schmp. 144° darstellt.

0,1728 g gaben 15,3 ccm N bei 22° und 757 mm.

Berechnet für $C_4H_9O_2N$, HCl (139):		Gefunden:
N	10,07	10,2 % .

Cyclisches Isocyanat aus Azidosuccinylglycinazid,

$$\begin{matrix} CH_2CO\,.\,NCH_2\,.\,N:CO \\ | \qquad\quad | \\ CH_2\,.\,NHCO \end{matrix}$$

8 g Hydrazidosuccinylglycinhydrazid werden wie beschrieben diazotiert, das Azid mit Äther aufgenommen und die mit wasserfreiem Natriumsulfat gut getrocknete ätherische Lösung in etwa 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff gegossen. Der Äther wird langsam abdestilliert, worauf eine lebhafte Entwicklung von Stickstoff beginnt. Ist die Gasentwicklung beendet, so scheidet sich beim Abkühlen in Eis nach kurzer Zeit das Isocyanat in feinen weißen Nadeln vom Schmp. 93° unter Zersetzung ab. Diese werden abgesaugt und mit etwas kaltem Tetrachlorkohlenstoff gewaschen. Erhalten 1 g, d. i. 15 % der Theorie.

Die angewandten Lösungsmittel müssen sehr sorgfältig getrocknet werden, da man sonst schon während der Stickstoffentwicklung eine klebrige Kruste auf dem Boden des Kölbchens erhält, wodurch die Ausbeute an reiner Substanz wesentlich verringert wird.

0,1467 g gaben 0,2277 g CO_2 und 0,0552 g H_2O.
1,4789 mg „ 0,3195 ccm N bei 25° und 754 mm.

Berechnet für $C_6H_7O_3N_3$ (169):		Gefunden:
C	42,58	42,33 %
H	4,17	4,21 „
N	24,85	24,63 „ .

Urethan aus dem cyclischen Isocyanat,

$$\begin{array}{l} CH_2CO\,.\,NCH_2\,.\,NHCOOC_2H_5 \\ \quad\quad\quad\

I. 5,230 mg gaben 8,103 mg CO_2 und 2,289 mg H_2O.
2,976 mg „ 0,739 ccm N bei 20° und 756 mm.
II. 3,193 mg „ 4,899 mg CO_2 und 1,385 mg H_2O.

	Berechnet für $C_7H_{10}O_3N_4$ (198):	Gefunden: I.	II.
C	42,42	42,27	41,97 %
H	5,05	5,01	4,85 „
N	28,28	28,20	— „.

Das Filtrat von der in kaltem Wasser unlöslichen Substanz wurde zur Vertreibung des Ammoniaks mit wenig Natronlauge einige Minuten gekocht, mit einigen Tropfen Benzolsulfochlorid versetzt und so lange auf 40—50° erwärmt, bis der Geruch nach dem Chlorid verschwunden war. Nach dem Filtrieren und Ansäuern wurde die Flüssigkeit mit Äther gut durchgeschüttelt. Durch Verdunsten des Äthers wurde Benzolsulfo-β-alanin vom Schmp. 111° erhalten.

Die in Wasser schwer lösliche, hochschmelzende Substanz wurde im Bombenrohr mit konzentrierter Salzsäure 6 Stunden auf 110° erhitzt. Der Bombeninhalt ward eingedampft und der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen, worin er sich nunmehr klar löste. Durch Behandeln der Lösung, wie beschrieben, mit Benzolsulfochlorid entstanden reichliche Mengen des Kondensationsproduktes vom Schmp. 111°.

Zu dem gleichen Ergebnis gelangt man, wenn man das Urethan mit konzentrierter Salzsäure im Bombenrohr auf 110° (statt Wasserbadtemperatur) erhitzt. Der Inhalt wurde gerade so behandelt. Nach dem Eindampfen löst sich der Rückstand aber vollständig in Wasser auf. Der schwer lösliche Körper fehlt. Die Lösung gibt reichliche Mengen von Benzolsulfo-β-alanin.

Anilid aus dem cyclischen Isocyanat,

$$\begin{array}{l} CH_2CO\,.\,NCH_2NHCO\,.\,NHC_6H_5 \\ |\qquad\qquad\quad | \\ CH_2\,.\,NHCO \end{array}.$$

Zu einer frisch hergestellten Lösung des Isocyanats in Tetrachlorkohlenstoff wird die berechnete Menge Anilin gegeben. Sofort fällt ein dichter Niederschlag aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser schmilzt die Substanz bei 183° unter Zersetzung. Das farblose, mikrokrystalline Pulver ist

leicht löslich in Eisessig, schwerer in Wasser; es nimmt nach kurzem Stehen eine rötliche Farbe an.

I. 3,3191 g gaben 0,6076 ccm N bei 22° und 757 mm.
0,1790 g „ 0,3623 g CO_2 und 0,0906 g H_2O.
II. 0,1236 g „ 23,2 ccm N bei 22,5° und 753 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}O_3N_4$ (262):	Gefunden: I.	II.
C	54,93	—	55,2 %
H	5,38	—	5,6 „
N	21,37	21,09	21,48 „.

p-Toluidid aus dem cyclischen Isocyanat,

$$\begin{array}{l} CH_2CO \cdot NCH_2NHCO \cdot NHC_6H_4CH_3 \\ | \qquad\qquad | \\ CH_2 \cdot NHCO \end{array}$$

Wird zu einer frisch bereiteten Lösung des Isocyanats in Tetrachlorkohlenstoff die berechnete Menge p-Toluidin gegeben, so fällt sofort ein dichter Niederschlag aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig unter Zusatz von etwas Wasser erhält man das Toluidid in gut ausgebildeten anisotropen Stäbchen, die bei 205° schmelzen. Es ist leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol und unlöslich in Wasser.

0,0621 g gaben 0,1293 g CO_2 und 0,0335 g H_2O.
2,7019 mg „ 0,4687 ccm N bei 22,5° und 756 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{16}N_4O_3$ (276):	Gefunden:
C 56,5	56,78 %
H 5,79	6,03 „
N 20,2	19,96 „.

Succinyldiglycinäthylester,

$$\begin{array}{l} CH_2CO \cdot NHCH_2COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2CO \cdot NHCH_2COOC_2H_5 \end{array}$$

3 g Succinylchlorid wurden langsam bei guter Kühlung in eine Lösung von 9 g frisch bereiteten Glycinäthylester in 25 ccm Benzol eingetragen. Das Gemisch erstarrt sofort. Es wird mit viel Benzol, in dem der Succinyldiglycinäthylester löslich ist, aufgekocht. Nach dem Abfiltrieren des zurückbleibenden Glycinäthylesterchlorhydrats scheidet sich der Succinyldiglycinäthylester beim Erkalten als krystalline Masse aus der benzolischen Lösung ab. Aus Alkohol erhält man lang-

gestreckte prismatische Krystalle, an den Enden nahezu rechtwinklig begrenzt, schief zur Längsachse auslöschend, die bei 127° schmelzen. Succinyldiglycinäthylester ist löslich in Alkohol, Benzol und Wasser, unlöslich in Äther. Die Ausbeute betrug 50% der Theorie.

0,1381 g gaben 0,2534 g CO_2 und 0,0898 g H_2O.
0,2983 g „ 25,8 ccm N bei 18° und 747 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{20}N_2O_6$ (288):		Gefunden:
C	49,97	50,04 %
H	6,99	7,27 „
N	9,72	9,77 „ .

Succinyldiglycinhydrazid,

$$\begin{array}{l} CH_2CO.NHCH_2CO.NHNH_2 \\ | \\ CH_2CO.NHCH_2CO.NHNH_2 \end{array}$$

Succinyldiglycinäthylester wird unter Kühlung langsam zu der berechneten Menge Hydrazinhydrat ohne Zusatz von Alkohol gefügt. Das flüssige Produkt erstarrt alsbald. Wird das abgepreßte Hydrazid in wenig Wasser gelöst und mit etwas absolutem Alkohol versetzt, so scheidet sich ein Gewirr von glänzenden, schwach anisotropen Täfelchen mit wenig regelmäßiger Umgrenzung aus. Schmp. 220°. Leicht löslich in Wasser, schwer löslich in absolutem Alkohol und unlöslich in Äther.

I. 0,1206 g gaben 0,1629 g CO_2 und 0,0684 g H_2O.
0,1060 g „ 28,35 ccm N bei 10° und 753,5 mm.
II. 0,1069 g „ 29,00 ccm N bei 13° „ 751,5 mm.

Berechnet für $C_8H_{16}O_4N_6$ (260):		Gefunden: I.	II.
C	36,88	26,84	— %
H	6,19	6,34	— „
N	32,2	31,96	32,0 „ .

Mit Benzaldehyd erhält man ein weißes krystallines Produkt, das, aus einem Gemisch von Eisessig und Wasser umkrystallisiert, bei 238° schmilzt. Dieses Kondensationsprodukt ist unlöslich in Wasser, Aceton und Alkohol, leicht löslich in Eisessig. Es wurde nicht analysiert.

Wird der Succinyldiglycinäthylester in alkoholischer Lösung zu der berechneten Menge Hydrazinhydrat gebracht,

so scheidet sich nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade ein flockiges Produkt aus. Dieses Hydrazid, ebenfalls von obiger Krystallform, schmilzt, aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisiert, bei 225°, und durch weiteres Umkrystallisieren wurde der Schmelzpunkt nicht geändert. Es ist ebenfalls löslich in Alkohol und Wasser. Mit Benzaldehyd gibt es ein Kondensationsprodukt, das, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 196° schmilzt, und gleichfalls nicht analysiert wurde.

Äthylendiaminchlorhydrat. (Aus Bernsteinsäureazid.)

10 g Bernsteinsäurehydrazid werden in 70 ccm Wasser gelöst und mit 70 g 16prozent. Salzsäure zersetzt. Hierzu läßt man bei guter Eiskühlung langsam eine Lösung von 10 g Natriumnitrit in ungefähr 40 ccm Wasser tropfen. Das Azid scheidet sich hierbei als voluminöse Krystallmasse ab. Diese wird nicht abfiltriert, sondern 2 Tage mit der Reaktionsmasse stehen gelassen bis zur Auflösung des Azids und Beendigung der Gasentwicklung. Dann wird langsam auf dem Wasserbade eingeengt. Der Rückstand wird im Exsiccator gut getrocknet und sodann mit der fünffachen Menge Ätzkalk erhitzt. Hierbei destilliert eine wäßrige Flüssigkeit und ein teerartig riechendes Öl über. Das Destillat wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert, von dem Öl abfiltriert und das Filtrat eingeengt. Der braune Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und mit Tierkohle gekocht. Nach abermaligem Einengen des Filtrats erhält man einen krystallinen, farblosen Körper, welcher nach dem Umkrystallisieren aus viel absolutem Alkohol salzsaures Äthylendiamin darstellt. Die Ausbeute betrug nur 0,3 g.

3,767 mg gaben 0,687 ccm N bei 20° und 755,5 mm.

Berechnet für $C_2H_{12}N_2Cl_2$ (133):		Gefunden:
N	21,04	21,12 %.

Das Chlorhydrat schmolz noch nicht bei 270°. Aus konzentrierter Salzsäure krystallisierte es in farblosen, anisotropen, meist rhomboedrisch begrenzten Tafeln. Mit Pikrinsäure wurde das bekannte Produkt erhalten: schwer lösliche, gelbe, spitze, rhombische Blättchen, die bei 230° schmelzen.

Äthylenisocyanat,

$$\begin{matrix} CH_2 . N : CO \\ | \\ CH_2 . N : CO \end{matrix}$$

10 g Bernsteinsäurehydrazid werden, wie oben angegeben, diazotiert und die weißen Flocken des Azids mit alkoholfreiem Chloroform aufgenommen. Die mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknete Chloroformlösung wird am Rückflußkühler auf dem Wasserbade langsam bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung erwärmt. Beim Destillieren im Vakuum ging das bisher unbekannte Äthylenisocyanat[1]) unter 25 mm Druck bei 75° oder unter 50 mm Druck bei 105° über. Die Ausbeute betrug 5 g Isocyanat, d. i. 65% der Theorie vom Hydrazid.

0,1664 g gaben 0,2574 g CO_2 und 0,0582 g H_2O.
0,1838 g „ 39,95 ccm N bei 20° und 754 mm.

Berechnet für $C_4H_4O_2N_2$ (112):		Gefunden:
C	42,8	42,17 %
H	3,6	3,9 „
N	25,0	24,5 „ .

Die Analysenzahlen stimmten nicht sehr genau mit den berechneten überein, da sich das Äthylenisocyanat äußerst rasch an der Luft verändert. Spuren von Kohle blieben in dem anfangs geschlossenen Röhrchen nach der Verbrennung stets zurück.

Dieses Äthylenisocyanat gab mit absolutem Alkohol erwärmt, nach dem Einengen und Auskrystallisieren, das schon bekannte Äthylendiurethan,

$$\begin{matrix} CH_2 . NHCOOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 . NHCOOC_2H_5 \end{matrix},$$

in langen, farblosen Prismen, mit wenig schief abgebrochenen Enden, schief zur Längsachse auslöschend, vom Schmp. 113°.

Äthylenisocyanat und Wasser:

Äthylenharnstoff, $\begin{matrix} CH_2 . NH \\ | \\ CH_2 . NH \end{matrix}\!\!>\!CO$, und der Körper $C_5H_8N_3O_2$.

Äthylenisocyanat wurde in einem kleinen Kölbchen mit eingeschliffenem Rückflußkühler und anschließendem Gas-

[1]) Vgl. Anm. 2 auf S. 300 dieser Abhandlung.

ableitungsrohr mit etwas Wasser übergossen. Schon in der Kälte reagierte das unter dem Wasser liegende Öl mit diesem unter Aufsteigen dicker Gasblasen, welche Barytwasser stark trübten. Das Kölbchen ward langsam erwärmt, bis die Gasentwicklung beendet ist. Noch in der Wärme wurde eine geringe Menge eines weißen Rückstandes abfiltriert und das Filtrat zur Trockne verdampft. Durch Umkrystallisieren aus Chloroform wurde der bekannte Äthylenharnstoff[1]) als spindelförmig an beiden Seiten zugespitzte farblose Prismen, schief gegen die Längsachse auslöschend, vom Schmp. 131° erhalten.

0,1697 g gaben 47,3 ccm N bei 17,5° und 753 mm.

Berechnet für $C_3H_6ON_2$ (86):		Gefunden:
N	32,56	32,45 % .

Läßt man das Äthylenisocyanat an feuchter Luft stehen, so erstarrt die Flüssigkeit nach 2 Tagen vollständig. Die Krystallmasse wird mit kaltem Wasser durchgerührt und abfiltriert. Das Filtrat liefert nur wenig Äthylenharnstoff, dagegen bleibt auf dem Filter eine reichliche Menge eines weißen Niederschlages zurück. Durch Umkrystallisieren aus viel heißem Wasser bildet er ein farbloses Pulver, das aus lauter kleinen, dünnen, langen, anisotropen Prismen, welche ineinander verfilzte Klümpchen bilden, besteht, und das bei 300° noch nicht schmilzt. Es ist unlöslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Wasser und Eisessig. Die Konstitution der Substanz konnte nicht mit Sicherheit gedeutet werden. Die Analyse gab die empirische Zusammensetzung $C_5H_8N_3O_2$ ($C_5H_7C_3O_2$?).[2])

I. 0,1647 g gaben 0,2523 g CO_2 und 0,0853 g H_2O.
0,1486 g „ 38,4 ccm N bei 23° und 756 mm.
II. 0,1393 g „ 0,2144 g CO_2 und 0,0708 g H_2O.
0,1595 g „ 41,1 ccm N bei 23° und 755,5 mm.
III. 0,1356 g „ 0,2079 g CO_2 und 0,0706 g H_2O.

	Berechnet für $C_5H_8O_2N_3$ (142):	Gefunden: I.	II.	III.
C	42,2	41,8	41,97	41,9 %
H	5,6	5,79	5,68	5,8 „
N	29,5	29,6	29,54	— „ .

[1]) Ann. Chem. **232**, 227.
[2]) Vgl. Anm. 2 auf S. 300 dieser Abhandlung.

Eine ätherische Lösung von Succinazid, die aus 0,7 g Hydrazid dargestellt war, wurde mit der berechneten Menge (1,1 g) Anilin versetzt. Beim Stehenlassen in der Kälte scheiden sich nach einiger Zeit rechtwinklig abgebrochene lange Prismen, mit geringer Auslöschung schief zur Längsachse, das bekannte Bernsteinsäuredianilid aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolzen sie bei 228°. Erhalten wurden 1 g Dianilid.

0,1557 g gaben 19,9 ccm N bei 20° und 755 mm.

Berechnet für $C_{16}H_8O_2N_2$ (188):		Gefunden:
N	14,89	14,79 % .

Äthylendiphenylharnstoff,

$$\begin{matrix} CH_2.NHCONHC_6H_5 \\ | \\ CH_2.NHCONHC_6H_5 \end{matrix}.$$

1,4 g Bernsteinsäurehydrazid werden diazotiert. Das Azid wird mit Tetrachlorkohlenstoff wie angegeben behandelt, und die Azidlösung bis zum Aufhören der Gasentwicklung auf dem Wasserbade erwärmt. Fügt man dann 2,2 g frisch destillierten Anilins hinzu, so fällt ein dicker, weißer Niederschlag aus. Dieser bildet nach dem Umkrystallisieren aus sehr viel Alkohol oder aus wenig Eisessig farblose, breite, anisotrope Prismen, mit fast geraden Enden, rosettenförmig vereinigt, welche bei 245° unter Zersetzung schmelzen. Erhalten 0,3 g. Äthylendiphenylharnstoff, bisher unbekannt, ist leicht löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol und unlöslich in Wasser.

0,0815 g gaben 0,1914 g CO_2 und 0,0446 g H_2O.
2,3358 mg „ 0,3852 ccm N bei 24° und 751,5 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{18}O_2N_4$ (298):		Gefunden:
C	64,3	64,05 %
H	6,08	6,15 „
N	18,79	18,74 „ .

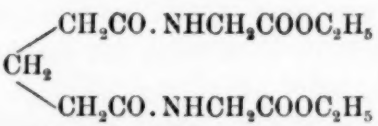
165. Synthese der γ-Aminobuttersäure aus Glutarsäureglycinester.

Von

Theodor Curtius und **Wilhelm Hechtenberg.**

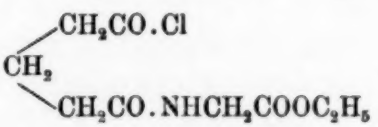
(Eingegangen am 19. März 1923.)

Bei der Einwirkung von Glutarsäurechlorid auf salzsaures Glycinäthylesterchlorhydrat in benzolischer Lösung entstand nicht, wie nach der Einwirkung von Glycinester auf Succinylchlorid[1]) zu erwarten war, Glutarsäureglycinester von der Konstitution

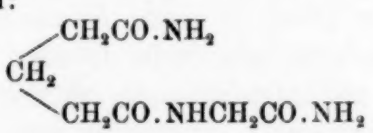


Glutarsäurediglycinester

sondern es reagierte nur eine der beiden Säurechloridgruppen der Glutarsäure mit dem Aminosäureester, während die zweite unverändert blieb. Es entsteht das Halbchlorid des Glutarsäureglycinesters als gelbliches Öl von der Formel:



Läßt man auf dieses Öl starkes Ammoniakwasser einwirken, so bildet sich nach einiger Zeit Amidoglutarsäureglycinamid:

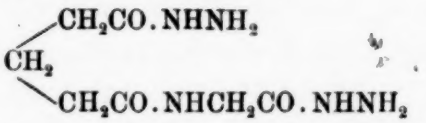


in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 188°.

Bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das Halbchlorid des Glutarsäureglycinesters verläuft die Reaktion

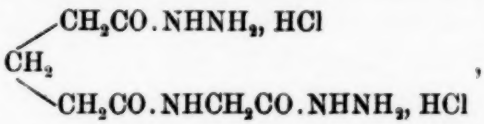
[1]) Vgl. vorhergehende Abhandlung S. 313.

normal, indem sowohl das Chloratom als auch die Oxäthylgruppe durch Hydrazin ersetzt wird unter Bildung von Hydrazidoglutarsäureglycinhydrazid:



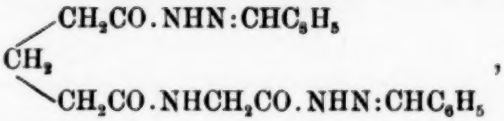
Hydrazidoglutarsäureglycinhydrazid krystallisiert in kleinen, farblosen, glänzenden Blättchen, die in Wasser leicht, in Alkohol schwerer, in Äther nicht löslich sind und bei 166° unter Zersetzung schmelzen.

Hydrazidoglutarsäureglycinhydraziddichlorhydrat,



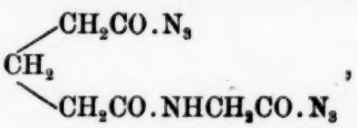
scheidet sich sofort beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung des Hydrazids als feine, farblose Krystallmasse vom Schmp. 190° ab.

Hydrazidoglutarsäureglycinhydrazid scheidet in wäßriger Lösung mit Benzaldehyd das normale Kondensationsprodukt,



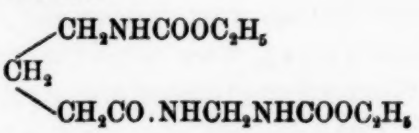
vom Schmp. 220° ab.

Durch Diazotieren des Hydrazids mit Natriumnitrit und Salzsäure erhält man Azidoglutarsäureglycinazid,



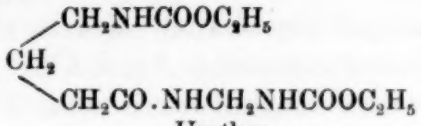
als farloses Öl, das ziemlich große Beständigkeit zeigt.

Erwärmt man eine ätherische Lösung des Azids mit absolutem Alkohol, so entsteht unter Stickstoffentwicklung das entsprechende Urethan

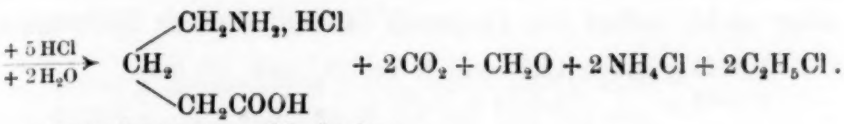


in glänzenden Blättchen vom Schmp. 143°.

Dieses Urethan liefert bei der Hydrolyse γ-Aminobuttersäure:



Urethan



γ-Aminobuttersäurechlorhydrat

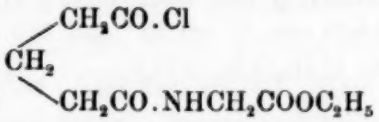
Die Spaltung wird mit konzentrierter wäßriger Salzsäure bei Wasserbadtemperatur ausgeführt. γ-Aminobuttersäureesterchlorhydrat vom Schmp. 72°[1]) konnte in einer Ausbeute von 16% abgeschieden werden.

Wurde die Hydrolyse mit alkoholischer Salzsäure unter den gleichen Bedingungen ausgeführt, so konnte ebenfalls γ-Aminobuttersäureester, nur in noch etwas geringerer Ausbeute, erhalten werden.

Die wenig angenehmen Eigenschaften des γ-Aminobuttersäurechlorhydrats und der Chlorhydrate ihrer Ester in bezug auf die Löslichkeitsverhältnisse verhindern auch hier, daß nach der beschriebenen Synthese eine praktisch erfolgreiche Methode zur Darstellung der γ-Aminobuttersäure erzielt wird.

Beschreibung der Versuche.

Glutarsäurechlorid und salzsaurer Glycinester,



11 g Glutarsäurechlorid, nach dem Verfahren von v. Auwers und Schmidt[2]) dargestellt, wurden mit 10 g Glycinäthylesterchlorhydrat und 50 ccm trockenem Benzol auf dem Wasserbade am Rückflußkühler bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Benzols

---

[1]) Vgl. Tafel u. Stern, Ber. **33**, 2232 (1900).

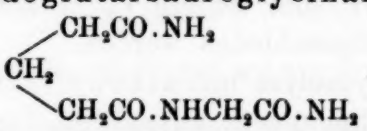
[2]) Ber. **46**, 479 (1913).

hinterblieb eine braune Flüssigkeit, die bei der Destillation unter 16 mm Druck bei 175—180° ein dickes, gelbliches Öl lieferte. Bei nochmaliger Destillation siedete das Öl unter 14 mm Druck bei 179–180°. Ausbeute 5 g, d. i. 30% der Theorie. Das rektifizierte Öl, das Halbchlorid des Glutarsäureglycinesters, ist leicht löslich in Äther und Alkohol, erstarrt aber nicht, selbst bei längerem Stehen in einer Kältemischung.

0,3525 g gaben 19,75 ccm N bei 23° und 756 mm.
0,7908 g „ 0,4694 g AgCl.

Berechnet für $C_9H_{14}O_4NCl$ (235,5):		Gefunden:
N	5,9	6,2 %
Cl	15,0	14,7 „ .

Amidoglutarsäureglycinamid,

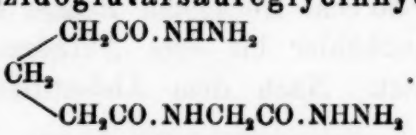


1 g des aus Glutarsäurechlorid und Glycinesterchlorhydrat dargestellten gelblichen Öles wurden mit etwa dem doppelten Volumen starken Ammoniakwasser überschichtet und gut verschlossen bei gleichmäßiger kühler Temperatur 6 Tage sich selbst überlassen. An der Berührungsstelle der beiden Schichten bildete sich eine dichte Krystallmasse, die nach oben hin lange, feine Nadeln aussendete. Nach dem Abpressen der Masse auf Ton und Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser erhält man das Amidoglutarsäureglycinamid in glänzenden, farblosen Nadeln, die bei 188° unter Braunfärbung schmelzen, in Wasser leicht, in Alkohol und Äther unlöslich sind.

0,0946 g gaben 0,1542 g CO_2 und 0,0584 g H_2O.
0,0751 g „ 14,75 ccm N bei 22° und 760 mm.

Berechnet für $C_7H_{13}O_3N_3$ (178,1):		Gefunden:
C	44,8	44,5 %
H	7,0	6,9 „
N	22,4	22,2 „ .

Hydrazidoglutarsäureglycinhydrazid,



14 g des wie oben bereiteten Halbchlorids wurden langsam unter Kühlung zu 7 g Hydrazinhydrat getropft, wobei Aufbrausen

und starke Erwärmung eintritt. Beim Abkühlen erstarrt das Gemisch sofort. Die Krystallmasse wird aus Alkohol und Wasser umkrystallisiert. Hydrazidoglutarsäureglycinhydrazid scheidet sich in kleinen, glänzenden, farblosen Blättchen ab, die bei 166° unter Zersetzung schmelzen. Sie sind leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther. Ausbeute 11 g, d. i. 87% der Theorie.

I. 0,2283 g gaben 0,3242 g CO_2 und 0,1336 g H_2O.
0,0964 g „ 26,6 ccm N bei 18° und 761 mm.
II. 0,0788 g „ 29,95 ccm N bei 17° „ 760 mm.

	Berechnet für $C_7H_{15}O_3N_5$ (217,17):	Gefunden: I.	II.
C	38,6	38,7	— %
H	6,9	6,5	— „
N	32,2	31,9	32,2 „.

Dichlorhydrat. 1 g Hydrazid wird in 20 ccm Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Wasser gelöst. Beim Einleiten von HCl-Gas in diese Lösung scheidet sich eine feine, farblose Krystallmasse ab, die abfiltriert und mit etwas Alkohol und Äther gewaschen wird. Das Salz schmilzt bei 190° unter Zersetzung. Ausbeute 1,25 g = 94% der Theorie.

0,1205 g gaben 0,1210 g AgCl.

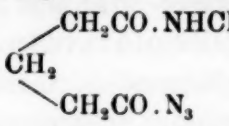
Berechnet für $C_7H_{17}O_3N_5Cl_2$ (290,11):	Gefunden:
Cl 24,45	24,85 %.

Dibenzalverbindung. 1 g Hydrazid gibt in wäßriger Lösung, mit einigen Tropfen Benzaldehyd versetzt, nach längerem, starkem Schütteln einen weißen Niederschlag. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man ein weißes, aus mikroskopisch kleinen Nadeln bestehendes Pulver, das bei 220° schmilzt.

0,0825 g gaben 0,1931 g CO_2 und 0,0460 g H_2O.
0,0612 g „ 9,5 ccm N bei 13° und 755,5 mm.

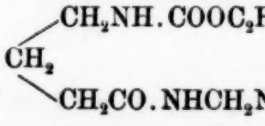
Berechnet für $C_{21}H_{23}O_3N_5$ (393,23):	Gefunden:
C 64,0	63,8 %
H 5,9	6,2 „
N 17,8	18,1 „.

Azidoglutarsäureglycinazid,



0,5 g Hydrazid werden in einigen Tropfen Wasser gelöst, mit 1 ccm konzentrierter HCl und dann unter Eiskühlung mit 0,4 g Natriumnitrit versetzt. Die Flüssigkeit wird mit Äther ausgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther abgeblasen. Es hinterbleibt das Azid als dickes, farbloses Öl, das in einer Flamme lebhaft verpufft. Es ist an der Luft einige Zeit beständig.

Urethan aus Azidoglutarsäureglycinazid,



4 g Hydrazid, in 30 ccm Wasser gelöst, wurden mit 11 g 36 prozent. Salzsäure versetzt und nach dem Überschichten mit 50 ccm Äther 2 g Natriumnitrit, die in 10 ccm Wasser gelöst waren, unter Eiskühlung hinzugefügt. Sodann wurde die ätherische Schicht von der wäßrigen getrennt, diese noch zweimal mit Äther ausgeschüttelt, die ätherischen Auszüge mit wasserfreiem Natriumsulfat 2 Stunden getrocknet und nach Zusatz von 50 ccm absolutem Alkohol auf dem Wasserbade unter langsamem Abdestillieren des Äthers erwärmt. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wurde die alkoholische Lösung von einigen Flocken abfiltriert und eingedampft. Durch Umkrystallisieren der zurückbleibenden Krystallmasse aus Alkohol erhält man das Urethan in glänzenden Blättchen vom Schmp. 143°. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Die Ausbeute betrug 1,8 g, d. i. 48% des angewandten Hydrazids.

0,0684 g gaben 0,1198 g CO_2 und 0,0477 g H_2O.
0,0720 g „ 9,95 ccm N bei 21° und 752 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{21}O_5N_3$ (275,3):		Gefunden:
C	47,9	47,8%
H	7,7	7,8 „
N	15,3	15,4 „ .

CH2CO.Cl
CH2
CH2CO.Cl
+ NH2.CH2COOC2H5, HCl
CH2CO.Cl
CH2
CH2CO.NHCH2COOC2H5
Halbchlorid des Glutarsäure-glycinesters
+ NH3
+ NH3, NH2.NH2, H2O
CH2CO.NH2
CH2
CH2CO.NHCH2CO.NH2
Amid des Glutarglycinesters
CH2CO.NH.NH2
CH2
CH2CO.NHCH2CO.NHNH2
Hydrazid des Glutarglycinesters
+ HCl
+ NaNO2 + HCl
+ C6H5CHO
CH2CO.NHN:C6H5
CH2
CH2CO.NHCH2CO.NHN:CHC6H5
Benzalverbindung
CH2CO.N3
CH2
CH2CO.NHCH2CO.N3
Azid
CH2CO.NHNH2, HCl
CH2
CH2CO.NHCH2CO.NHNH2, HCl
Chlorhydrat
+ C2H5OH
CH2NHCOOC2H5
CH2
CH2CO.NHCH2NHCOOC2H5
Urethan
Hydrolyse (alkoh. HCl)
CH2NH2, HCl
CH2
CH2COOC2H5
γ-Aminobuttersäureesterchlorhydrat

Hydrolyse. 1 g Urethan wird mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure im Bombenrohr auf dem Wasserbade 5 Stunden erhitzt. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich sehr starker Druck. Die im Rohr befindliche klare Flüssigkeit wird im Exsiccator eingeengt. Es bleibt eine Krystallmasse zurück, die mit absolutem Alkohol behandelt wird. Man filtriert vom ungelösten Salmiak ab und engt das Filtrat im Exsiccator ein. Das zurückbleibende Öl erstarrt nach längerem Stehen im Eisschrank vollkommen. Die sehr hygroskopische Krystallmasse wird auf Ton abgepreßt, in etwas Alkohol gelöst und mit Äther ausgefällt. Man erhält so den salzsauren γ-Aminobuttersäureester vom Schmp. 72° in einer Ausbeute von 0,1 g, d. i. 16% der Theorie.

Um den salzsauren γ-Aminobuttersäureester rein zu erhalten, wurde die Substanz in einigen Kubikzentimetern verdünnter Kalilauge gelöst, der freie Ester mit Äther aufgenommen und aus der getrockneten ätherischen Lösung das salzsaure Salz durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas wieder gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

2,222 mg gaben 0,158 ccm N bei 20° und 757 mm.

Berechnet für $C_6H_{14}O_2NCl$ (167,58):		Gefunden:
N	8,36	8,25%.

Beiträge zur Beckmannschen Umlagerung von Oximen in Amide.

Von

Ernst Beckmann und **Erich Bark.**

[Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 25. März 1923.)

Unter dem Einfluß gewisser chemischer Agenzien, wie Phosphorpentachlorid, konzentrierter Schwefelsäure, wasserfreie Salzsäure, Acetylchlorid, Eisessig und Essigsäureanhydrid, Benzolsulfochlorid, erleiden die Ketoxime oft eine Atomverschiebung in Säureamide:

$$\begin{array}{c} R-C-R_1 \\ \| \\ NOH \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} R-C=O \\ | \\ NHR_1 \end{array}.$$

Beckmann, Hantzsch, Stieglitz, Wallach, Werner und Piguet, Houben, Bucherer, Meisenheimer u. a. haben sich bemüht, diesen für Konstitutionsbestimmung und Synthese gleich wichtigen Vorgang in den einzelnen Phasen aufzuklären. Weitere Versuche erschienen wünschenswert, um aus den der Umlagerung zugänglichen Körpern und die dieselbe hervorrufenden Agenzien Material für die Aufklärung der Umlagerung zusammenzutragen.

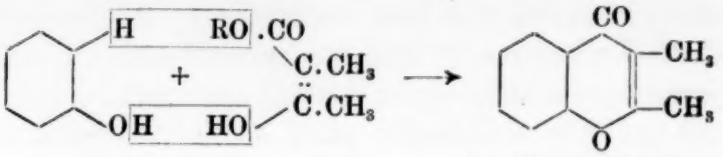
In den Kreis der Untersuchung wurden hier gezogen 2,3-Dimethylchromon, 1-thio-2,3-Dimethylchromon und Isatin, Verbindungen, deren Ringsysteme 1 bzw. 2 Carbonylgruppen enthalten.

I. Chromon.

Dimethylchromon, das von Ernst Petschek und H. Simonis[1]) durch Kondensation von Methylacetessigester mit Phenol

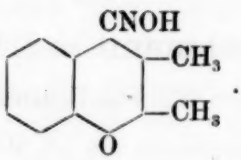
---

E. Petschek u. H. Simonis, Ber. 46, 2015 (1913).

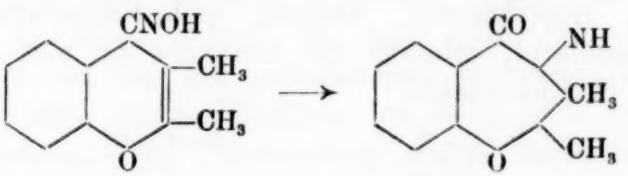


1,2-Dimethylchromon

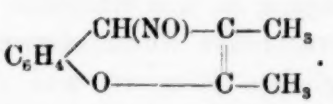
dargestellt ist, gibt nach den oben genannten Autoren ein Oxim:



Bei einer normalen Umlagerung war eine Erweiterung des Ringsystems in folgendem Sinne

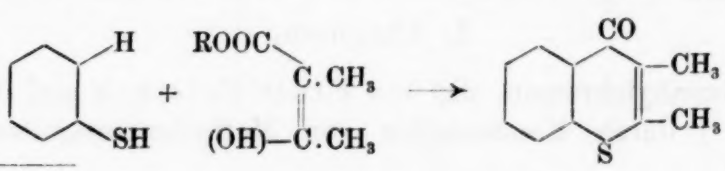


zu erwarten. Bei einer späteren Untersuchung kommen H. Simonis und A. Elias [1]) dazu, dem vorerwähnten Dimethylchromonoxim die wahrscheinliche Konstitution eines Nitrosodimethylchromons zu erteilen:



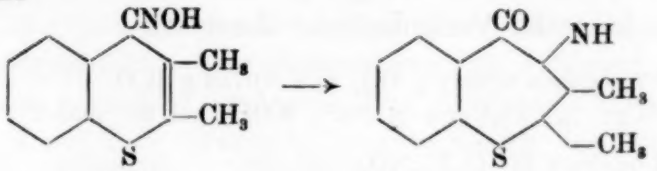
Das Verhalten des angeblichen Oxims gegen umlagernde Mittel muß entscheiden, ob man es mit einem wahren Oxim oder einem Nitrosokörper zu tun hat.

Es gelang H. Simonis und A. Elias [2]) auch, Thiophenol mit Methylacetessigester zu 1-thio-2,3-Dimethylchromon



[1]) H. Simonis u. A. Elias, Ber. 49, 774 (1916).
[2]) H. Simonis u. A. Elias, a. a. O. S. 770.

zu kondensieren und daraus ein normales Oxim herzustellen. Letzteres läßt bei der Umlagerung eine Atomverschiebung in dem Sinne



erwarten.

1. Versuche mit Dimethylchromon.

Darstellung.

In je 2,5 g Methylacetessigester werden 20 g Phenol bei gewöhnlicher Temperatur gelöst. Die Lösung läßt man unter ständigem Umrühren auf 10 g Phosphorpentoxyd tropfen. Die Temperatur steigt auf über 140°. Durch zeitweiliges Aussetzen der Zugabe von Phenol-Methylacetessigester wird der Rest der Mischung in solchen Pausen zugegeben, daß die Temperatur sich auf 130—140° hält. Danach wird das Gemisch eine Stunde unter Umrühren im Ölbad auf 150° erwärmt, sodann werden weitere 10 g Phosphorpentoxyd zugesetzt. Nach dem Erkalten wird das Ganze unter Eiskühlung mit Wasser und Natronlauge, der Hälfte der berechneten Menge, die zur Neutralisation der gebildeten Phosphorsäure erforderlich ist, angerührt. Mit 5 prozent. Natronlauge wird das überschüssige Phenol entfernt. Die ätherische Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert. Aus dem Krystallbrei werden große gelbliche Krystalle abgenutscht, die nach dem Umkrystallisieren aus 96 prozent. Alkohol die Gestalt von wasserklaren Rhomben zeigen und bei 98° schmelzen. Ausbeute 45%.

Darstellung des Oxims.

5 g Dimethylchromon werden in 75 ccm Alkohol gelöst, mit konzentrierten wäßrigen Lösungen von 5 g Hydroxylaminchlorhydrat und 7,5 g Kaliumhydroxyd versetzt und 4 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Das Gemisch wird mit der doppelten Menge Wasser versetzt und mit Schwefelsäure angesäuert. Es fallen feine weiße Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus 96 prozent. Alkohol bei 158° schmelzen. Ausbeute nahezu quantitativ.

Das Produkt ist löslich in verdünnter Natronlauge, unlöslich in verdünnter Schwefelsäure. In Äther und in Essigester gelöst, erleidet der Körper beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure keinerlei Veränderung. Analyse:

0,1417 g gaben 0,3621 g CO_2 und 0,0758 g H_2O.
0,1567 g „ 10,5 ccm N (33% KOH) bei 20° und 757 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_2$ (189,098):		Gefunden:
C	69,84	69,69 %
H	5,87	5,99 „
N	7,41	7,66 „ .

Bestimmung des Molekulargewichts nach der Siedemethode in 15,9 g Benzol:

0,1035 g	Substanz	$\Delta = 0{,}102°$	$M_1 = 166{,}6$
0,1023 g	„	$\Delta = 0{,}185°$	$M_2 = 182{,}6$
0,1025 g	„	$\Delta = 0{,}279°$	$M_3 = 181{,}4$
0,0955 g	„	$\Delta = 0{,}362°$	$M_4 = 181{,}1$
0,0953 g	„	$\Delta = 0{,}424°$	$M_5 = 193{,}2$

Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_2$:	Gefunden:
Mol.-Gew. 189,098	181 .

Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Dimethylchromonoxim.

Zu 10 g konzentrierter Schwefelsäure, die mit Eiswasser gekühlt sind, werden langsam unter stetem Umrühren 5 g des Oxims eingetragen. Es geht zum Teil in Lösung. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade löst sich alles. Die Farbe der anfangs gelben Lösung geht dabei in Rot über. Wenn nach 40 Minuten die Farbe in Braun umzuschlagen beginnt, wird die Lösung auf 10 g Eis gegossen. Beim Schmelzen des Eises hinterbleibt ein zäher, weißer Niederschlag, der abgenutscht wird. Er ist in Wasser sehr leicht löslich, schmeckt sauer und hat saure Eigenschaften. Der Körper ist mit Ausnahme von Eisessig, in dem er in der Kälte gar keine, in der Hitze geringe Löslichkeit besitzt, in den anderen üblichen organischen Lösungsmitteln außer Alkohol unlöslich. Aus seiner alkoholischen Lösung läßt er sich mit Essigester leicht fällen. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol–Essigester und Eisessig ist der Schmp. 225°. Der Körper enthält Stickstoff und Schwefel und ist zur Salzbildung befähigt. Auf Zusatz von Silbernitrat

zu seiner wäßrigen Lösung fällt ein weißer Körper aus, der in organischen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Er ist schwer löslich in kaltem, gut in heißem Wasser. Daraus umkrystallisiert schmilzt er über 280°. Das Silbersalz ist lichtempfindlich. Zur Bestimmung des Silbergehaltes wird eine Probe vorsichtig verascht. Der Rückstand wird mit Salpetersäure auf dem Wasserbade eingedampft und mit Wasser aufgenommen. Silber wird als Chlorsilber bestimmt.

0,5833 g gaben 0,2208 g AgCl.
0,6123 g „ 0,2336 g AgCl.

Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_5SAg$:		Gefunden:	
Ag	28,69	28,49	28,71 % .

Bei Einwirkung von Schwefelsäure auf den Körper $C_{11}H_{11}NO_2$ ist eine Sulfogruppe in das Molekül eingetreten.

Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf eine Lösung des Oxims in einem Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid.

Eine Lösung von 2 g Oxim in 16 g Eisessig und 4 g Essigsäureanhydrid wird mit gasförmiger Salzsäure gesättigt und im zugeschmolzenen Bombenrohr 3 Stunden auf 100° erwärmt. Das Gemisch wird mit 2 prozent. Sodalösung neutralisiert und mit Schwefelsäure wieder angesäuert. Es fällt der ursprüngliche Körper vom Schmp. 158° wieder aus.

Einwirkung von Acetylchlorid auf das Oxim.

2 g Substanz, gelöst in 10 g Acetylchlorid, werden im zugeschmolzenen Rohr 3 Stunden auf 100° erwärmt. Die ursprüngliche Substanz erhält man unverändert wieder. Auch beim Erhöhen der Temperatur im Bombenrohr findet keine Einwirkung des Acetylchlorids statt. Beim weiteren Erhitzen auf 170° zersetzt sich die Substanz unter Verschmieren.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Oxim.

2 g Substanz, gelöst in 10 g Essigsäureanhydrid, werden 3 Stunden im zugeschmolzenen Bombenrohr auf 100° erwärmt. Da keine Einwirkung stattgefunden hat, wird die Temperatur

erhöht. Unterhalb 180° ist keine Reaktion zu beobachten, oberhalb 180° verschmiert die Substanz.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf das Oxim.

Zu einer Mischung von 2 g Phosphorpentachlorid und 4 g Phosphoroxychlorid werden 2 g Substanz langsam eingetragen. Es findet unter Salzsäureentwicklung teilweise Lösung statt. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade werden unter mehrmaligen Zusatz von Petroläther die Phosphorverbindungen abdestilliert. Es hinterbleibt ein zähflüssiges, dunkel gefärbtes Öl mit saurer Reaktion. Es wird in 90prozent. Alkohol gelöst, mit einigen Tropfen Natronlauge neutralisiert und mit Wasser versetzt. Es fällt der ursprüngliche Körper unverändert aus.

Spaltungsversuche mit dem Oxim.

Nach längerem Kochen des Oxims mit verdünnter Schwefelsäure und Natronlauge bleibt der Körper unverändert. Ebensowenig glückt es, die NOH-Gruppe durch Behandeln von 2 g Substanz mit 8 g Formaldehyd[1]) und 5 g konzentrierter Salzsäure und Kochen auf dem Wasserbade abzuspalten. Schweflige Säure[2]) verändert den Körper auch nicht.

Darstellung des Semicarbazons und des Phenylhydrazons des Dimethylchromons.

1 g Dimethylchromon in alkoholischer Lösung wird mit konzentrierten, wäßrigen Lösungen von Semicarbazidchlorhydrat und 1 g Kaliumacetat geschüttelt. Es erfolgt keine Abscheidung. Mehrstündiges Kochen auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gibt auch keinen Erfolg. 1 g Dimethylchromon in alkoholischer Lösung wird mit einer Lösung von 1 g Phenylhydrazin in 1 g 50prozent. Essigsäure zusammengegeben. Es fällt nichts aus. Aueh nach dem Erhitzen auf dem Wasserbade bleibt das Chromon unverändert. 1 g Dimethylchromon, gelöst in Eis-

[1]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **101**, 232 (1912).
[2]) Glund, Ber. **48**, 422 (1915).

essig, wird mit 1 g Phenylhydrazin versetzt; das Chromon ist nach Monaten unverändert.

2. Versuche mit Dimethylthiochromon.

Darstellung von 2,3-Dimethyl-1-thiochromon.

20 g Phosphorsäureanhydrid werden in einem weithalsigen Kolben in Eis eingebettet. Dazu werden unter ständigem Umrühren eine Mischung von 5 g Thiophenol und 5 g Methylacetessigester zugetropft. Der lose verschlossene Kolben wird 2 Stunden auf 100° erwärmt. Die zunächst gelbe Farbe geht über Rotbraun in Braun über. Der zähe Brei wird unter Kühlung mit Wasser angerührt, mit Natronlauge nahezu neutralisiert, ausgeäthert, mit 10prozent. Natronlauge ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein zähes, braunes Öl, das in Kältemischung größtenteils erstarrt. Es wird abgenutscht und aus Alkohol umkrystallisiert. 20 % Ausbeute. Farblose Säulen vom Schmp. 110°.

Darstellung von 2,3-Dimethyl-1-thiochromonoxim.

Die Oximierung muß sehr vorsichtig erfolgen. Kochen, sowie konzentrierte Alkalilösungen zersetzen das Ausgangsmaterial. 5 g Dimethylthiochromon werden in 150 ccm Alkohol gelöst. Dazu werden stark gekühlte Lösungen von 4,5 g Hydroxylaminchlorhydrat in 15 ccm Wasser und 10 g Kaliumhydroxyd in 15 ccm Wasser gegeben. Die Mischung wird mehrere Tage am Rückflußkühler auf 60° erwärmt, bis eine Probe auf Wasserzusatz klar bleibt. Es wird die doppelte Menge Wasser zugesetzt und angesäuert, dabei fällt ein Niederschlag aus, der nach dem Abnutschen aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wird. Prismen vom Schmp. 63°. Ausbeute 65 %.

Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Dimethylthiochromonoxim.

In 8 g konzentrierte Schwefelsäure werden allmählich unter Eiskühlung 4 g Oxim eingetragen und danach 30 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Das Gemisch, das inzwischen eine braune Farbe angenommen hat, wird danach auf Eis gegossen. Nach dem Schmelzen des Eises hinterbleibt ein zähes, mit

Wasserdampf nicht flüchtiges, Stickstoff enthaltendes Öl, aus dem sich kein einheitlicher Körper isolieren läßt.

Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf eine Lösung des Dimethylthiochromonoxims in einem Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid.

Eine Lösung von 3 g Oxim in 16 g Eisessig und 4 g Essigsäureanhydrid wird mit gasförmiger Salzsäure gesättigt und im zugeschmolzenen Bombenrohr 3 Stunden auf 100° erwärmt. Auf Zusatz von Sodalösung zu dem Gemisch scheidet sich ein Öl aus, das mit Wasserdampf nicht flüchtig ist und aus dem durch Behandeln mit organischen Lösungsmitteln, Säuren und Alkalien kein einheitliches Produkt faßbar ist.

Einwirkung von Acetylchlorid auf Dimethylthiochromonoxim.

2 g Oxim, gelöst in 10 g Acetylchlorid, werden 3 Stunden im zugeschmolzenen Bombenrohr auf 100° erwärmt. Bei der Neutralisation mit Sodalösung scheidet sich ein mit Wasserdampf nicht flüchtiges Öl ab, aus dem sich nichts isolieren läßt.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf Dimethylchromonoxim.

Zu einer eisgekühlten Mischung von 4 g Phosphorpentachlorid und 8 g Phosphoroxyd werden vorsichtig 4 g Oxim eingetragen. Es findet Erwärmung und Salzsäureentwicklung statt. Das Gemisch nimmt eine citronengelbe Farbe an. Zur Entfernung der Phosphorverbindungen wird das Gemisch bei 13 mm zunächst allein, dann unter Zusatz von Petroläther auf dem Wasserbade destilliert. Es hinterbleibt ein schwarzer, pechartiger, mit Wasserdampf nicht flüchtiger Rückstand, der in Petroläther und Äther unlöslich ist, in Chloroform, Alkohol und Eisessig dagegen löslich. Aus den beiden letzten Lösungsmitteln kommt das Produkt auf Zusatz von Wasser wieder heraus. Das Öl enthält Stickstoff; Versuche, es zu benzoylieren, schlugen fehl. Es gelingt nicht, einen einheitlichen Körper aus dem Öl abzuscheiden.

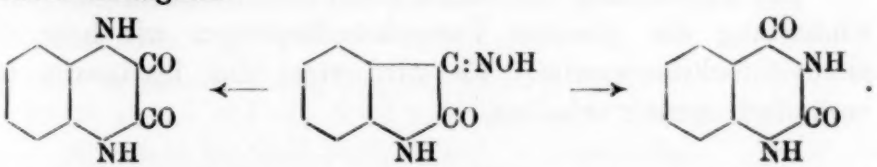
Zusammenfassung.

Das angebliche Dimethylchromonoxim wird durch Schwefelsäure sulfuriert, durch Phosphorpentachlorid, wasserfreie Salzsäure, Acetylchlorid, Eisessig und Essigsäureanhydrid in keiner Weise verändert. Es ist nicht möglich, aus dem Körper die Oximgruppe durch Kochen mit Schwefelsäure, Natronlauge, Formaldehyd, mit Salzsäure und schwefliger Säure wieder abzuspalten, oder das Semicarbazon oder das Phenylhydrazon des Dimethylchromons darzustellen. Demnach hat die Carbonylgruppe des Dimethylchromons nicht die normalen Funktionen eines Ketons. So ist auch erklärlich, daß bei der Reaktion zwischen Dimethylchromon und Hydroxylamin kein Oxim, sondern ein Nitrosoderivat entstanden ist.

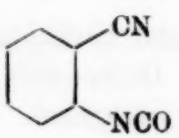
Von dem Thiomethylchromon hat Simonis (a. a. O.) ein wahres Oxim erhalten. Doch ist dieser Körper wegen des in ihm enthaltenen Brückenschwefels sehr empfindlich. Ein Umlagerungsprodukt war nicht erhältlich. Thiodimethylchromonoxim verschmierte stets bei Zusatz von umlagernden Mitteln.

II. Isatin.

W. Borsche und W. Jacobs[1]) haben mit Hilfe der Beckmannschen Umlagerung versucht, am Isatinoxim eine Ringerweiterung vorzunehmen. Bei einem normalen Verlauf mußte sich das Isatinoxim zu einem Chinoxalin- oder Chinozalinderivat umlagern:



Statt dessen erhielten sie unter Ringsprengung o-Cyanphenylisocyanat:



Es war zu untersuchen, ob unter Änderung der Reaktionsbedingungen nicht eine normale Umlagerung möglich wäre.

[1]) W. Borsche u. W. Jacobs, Ber. 47, 356 (1914).

Das Isatin enthält zwei Carbonylgruppen. Es ist nicht möglich gewesen, beide Gruppen direkt zu oximieren. Schunk und Marchlewski[1]) haben jedoch im Acetylderivat des Isatins beide Carbonylgruppen oximiert. Kozak[2]) hat versucht, das Isatindioxim aus dem Acetylisatindioxim durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd zu erhalten. Er kam aber dabei nur zum Isatinmonoxim. Es war nun zu untersuchen, ob sich das Dioxim nicht dadurch erhalten läßt, daß man schwache Basen wie das Pyridin oder Piperidin auf das Acetylisatindioxim einwirken läßt; ferner, ob das Acetylisatindioxim normal umgelagert werden kann.

Darstellung von Isatinoxim.

8 g Isatin, gelöst in 400 ccm Alkohol, werden mit gesättigten wäßrigen Lösungen von 4 g Hydroxylaminchlorhydrat und 8,3 g krystallwasserhaltiger Soda einige Minuten am Rückflußkühler gekocht. Das Gemisch wird angesäuert, und das Oxim durch Wasserzusatz in der Gestalt von orangegelben Nadeln ausgefällt. Schmp. 201°, nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol Schmp. 215°.

Einwirkung von Schwefelsäure, gasförmiger Salzsäure, Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid auf Isatinoxim.

Die Einwirkung der schon genannten Stoffe erfolgt unter Einhaltung der gleichen Versuchsbedingungen wie beim Dimethylthiochromonoxim. Es wird stets das Isatinoxim unverändert zurück erhalten.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf Isatinoxim.

7 g Oxim werden unter Eiskühlung langsam zu 9 g Phosphorpentachlorid (1 Mol Oxim auf 1 Mol Pentachlorid) und 18 g Phosphoroxychlorid zugegeben. Das Oxim geht zum Teil in Lösung. Die Farbe ist gelbbraun. Zum Schluß der Zugabe

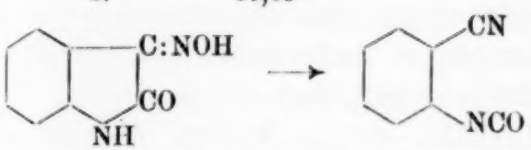
[1]) Schunk u. Marchlewski, Ber. 29, 203 (1896).
[2]) Kozak, Chem. Zentralbl. 1909, II, 987.

findet Salzsäureentwicklung statt und Erstarren zu einem gelbbraunen Krystallbrei.

Das Gemisch wird zur Entfernung der Phosphorverbindungen auf dem Wasserbade bei 25 mm zunächst allein, dann mehrmals unter Zusatz von Leichtbenzin (Siedep. unter 80°) destilliert. Im Destillationsrückstand sind 6 g chlorhaltige Krystalle von einem unscharfen Schmelzpunkt von 40—45° enthalten. 3 g davon werden im Vakuum destilliert. Bei 120° und 12 mm geht ein farbloses Öl über, das im Kühlerrohr zu gelben Nadeln erstarrt. Nach drei Destillationen erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 61°. Ausbeute beträgt 2,5 g.

0,2138 g gaben 0,5215 g CO_2 und 0,0556 g H_2O.
0,1211 g „ 20,1 ccm N (33% KOH) bei 17° und 763 mm.

Berechnet für $C_8H_4ON_2$ (144,052):		Gefunden:
C	66,64	66,52 %
H	2,80	2,91 „
N	19,45	19,67 „ .



o-Cyanphenylisocyanat.

Bei einem Versuch, den Körper vom Schmp. 40—45° vor der Vakuumdestillation in wenig 90 prozent. Alkohol umzukrystallisieren, geht er in der Wärme zunächst in Lösung, um sich in kurzem unter Wärmeentwicklung wieder abzuscheiden. Es kommen weiße Nadeln vom Schmp. 100° heraus, die nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol farblos sind und bei 107° schmelzen.

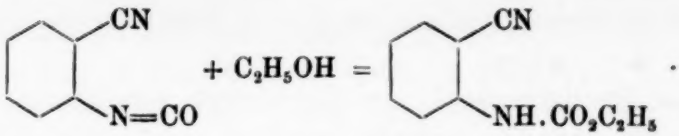
0,1597 g gaben 0,3744 g CO_2 und 0,0802 g H_2O.
0,1694 g „ 21,4 ccm N (33% KOH) bei 15° und 771 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2N_2$ (190,1):		Gefunden:
C	63,12	63,00 %
H	5,30	5,36 „
N	14,74	15,03 „ .

Bestimmung des Molekulargewichts nach der Gefriermethode in 16,03 g Benzol, K: 50,00:

0,1370 g	Substanz	$\Delta = 0{,}442°$	M = 187,4
0,1500 g	„	$\Delta = 0{,}680°$	M_1 = 190,6
0,1759 g	„	$\Delta = 0{,}943°$	M_2 = 195,7

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2N_2$:		Gefunden:
Mol.-Gew.	190,1	191,2 .



o-Cyanphenylisocyanat hat sich mit dem Alkohol unter Bildung von o-Cyanphenylcarbaminsäureäthylester verestert.

Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Isatinoxim in Pyridinlösung.

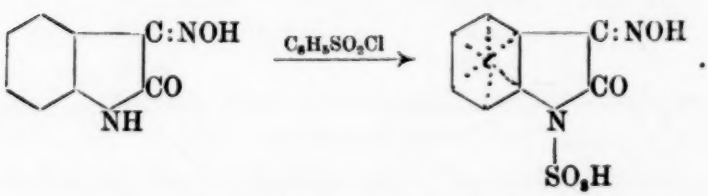
5 g Isatinoxim werden in 25 g trockenem Pyridin gelöst. Dazu werden langsam 6 g Benzolsulfochlorid zugesetzt. Es findet Erwärmung statt; zum Schluß der Zugabe gerät das Pyridin ins Sieden. Die Mischung wird noch eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und während der Nacht sich selbst überlassen. Am anderen Tage haben sich gelbe Krystalle abgeschieden, die abgenutscht werden. Beim Kühlen der Mutterlauge mit Kältemischung erhöht sich die Ausbeute auf insgesamt 5 g. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle erhält man elfenbeinartige Blättchen vom Schmp. 130—131°, die in kaltem Wasser leicht löslich sind und saure Reaktion zeigen. Auf Zusatz von Natron- und Kalilauge, Lösungen von Eisenchlorid, Zinksulfat, Bleiacetat, Silbernitrat findet keine Fällung statt. Mit Sublimatlösung fällt ein weißer Niederschlag aus.

0,2824 g gaben 12,1 ccm n/10-NaOH.

Berechnet für $C_8H_6O_5N_2S$: 11,9 ccm n/10-NaOH.

0,1701 g gaben 0,1590 g $BaSO_4$.
0,1678 g „ 0,1590 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_8H_6O_5N_2S$ (242,068):	Gefunden:	
S 13,22	12,81	12,99 % .



In das Isatinoxim ist unter dem Einfluß des Benzolsulfochlorids eine Sulfogruppe eingetreten. Der Versuch, die Einwirkung des Benzolsulfochlorids auf Isatinoxim, wird wieder-

holt in der Absicht, durch tiefere Temperatur die Reaktion in einem anderen Sinne zu beeinflussen.

Es werden wiederum 5 g Isatinoxim in 25 ccm trockenem Pyridin gelöst und dazu langsam 6 g Benzolsulfochlorid zugetropft. Durch Kühlen wird die Temperatur unter 15° gehalten. Danach wird das Ganze auf dem Wasserbade eine Stunde erwärmt und bis zum folgenden Tage sich selbst überlassen. Es hat sich ein graubrauner Bodensatz abgeschieden, der sich beim Kühlen mit Kältemischung noch vermehrt. Beim Aufarbeiten erweist sich der Bodensatz als sulfuriertes Oxim, das mit dem bereits vorher erhaltenen identisch ist.

Darstellung von Acetylisatin.

5 g Isatin werden mit 10 g Essigsäureanhydrid 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abkühlen erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei. Dieser wird abgenutscht und aus heißem Benzol umkrystallisiert. Man erhält gelbe prismatische Nadeln vom Schmp. 141°, die in kaltem Wasser schwer, in heißem Alkohol leicht löslich sind. Beim Kochen mit Wasser wird Isatin unter Abspaltung der Acetylgruppe zurückgebildet. Aus der alkalischen Lösung des Acetylisatins fällt beim Ansäuern mit Schwefelsäure ein gelbes Krystallmehl, Acetylisatinsäure, vom Schmp. 160° aus.

Darstellung von Acetylisatindioxim.

5 g Acetylisatin, in absolutem Alkohol gelöst, werden mit gesättigten wäßrigen Lösungen von 4 g Hydroxylaminchlorhydrat und 3 g wasserfreier Soda versetzt. Nach 24 Stunden scheiden sich Krystalle ab. Das Filtrat gibt auf Wasserzusatz und längerem Stehen weitere Krystalle. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und Eisessig ist der Schmp. 240° unter starkem Aufschäumen. Ausbeute 20% an Isatindioxim. Unverändertes Acetylisatin ist nicht mehr vorhanden, das restliche Acetylisatin, das nicht oximiert ist, ist in Acetylisatinsäure aufgespalten.

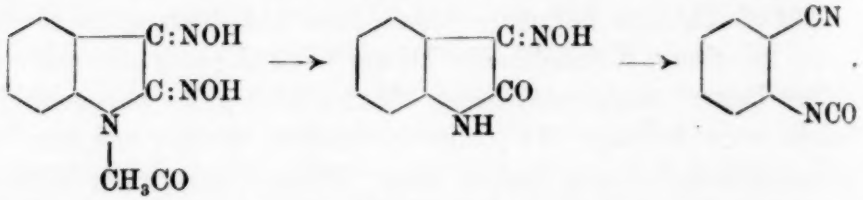
Versuche, die Acetylgruppe des Acetylisatindioxims abzuspalten.

Pyridin und Piperidin lassen Acetylisatindioxim unverändert. Beim Kochen des Dioxims mit Kalilauge wird eine

Oximgruppe und die Acetylgruppe unter Bildung des Isatinoxims abgespalten.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf Acetyldioxim.

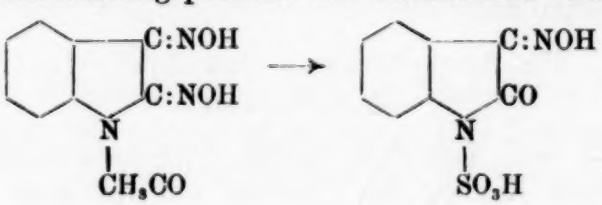
2 g Acetylisatindioxim werden unter Eiskühlung langsam zu 2,4 g Phosphorpentachlorid und 5 g Phosphoroxychlorid gegeben. Es geht zum Teil in Lösung. Farbe ist gelbbraun; zum Schluß Salzsäureentwicklung und Erstarren des ganzen zum gelbbraunen Krystallbrei. Destillation im Vakuum zur Entfernung der Phosphorverbindungen bei 25 mm Druck. Mehrmalige Zugabe von Leichtbenzin (Siedep. unter 80°); 1,5 g Krystalle vom Schmp. 30—40°. Beim Destillieren der Krystalle im Vakuum erhält man farblose Krystalle vom Schmp. 61°.



Unter Abspaltung der Acetyl- und einer Oximgruppe ist zunächst Isatinoxim gebildet, das dann die gleiche Veränderung zum o-Cyanphenylisocyanat wie Isatinoxim selbst unter dem Einfluß von Phosphorpentachlorid erlitten hat.

Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Acetylisatindioxim.

1 g Acetylisatindioxim werden in 50 ccm trockenem Pyridin gelöst. Dazu werden unter Eiskühlung 1,2 g Benzolsulfochlorid getropft. Das Ganze wird sodann eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Am anderen Tage werden aus der Lösung durch Kühlen mit Kältemischung gelbbraune Krystalle abgeschieden, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle in elfenbeinartige Blättchen, bei 130–131° schmelzend, mit dem Sulfurierungsprodukt des Isatinoxims identisch sind.



Benzoylierung des Acetylisatindioxims.

2 g Acetylisatindioxim werden in 30 ccm 5prozentiger Natronlauge gelöst. Dazu werden 3 g Benzoylchlorid zugetropft. Es scheidet sich ein gelbes Krystallmehl ab. Die Mischung wird unter weiterem Zusatz von Natronlauge so lange geschüttelt, bis der Benzoylgeruch verschwunden war. Der Niederschlag wird abgenutscht, mit heißem Wasser ausgewaschen, auf Ton abgepreßt und aus Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 186°. Das Produkt ist identisch mit dem zur Kontrolle hergestellten Benzoat des Isatinoxims.

Zusammenfassung.

Isatinoxim ist von W. Borsche und W. Jacobs in ätherischer Lösung durch Phosphorpentachlorid unter Wasserabspaltung bei Ringöffnung zu o-Cyanphenylisocyanat umgelagert. Es ist also die Beckmannsche Umlagerung 2. Art vor sich gegangen. Bei unseren Versuchen, durch Einwirkung von Schwefelsäure, gasförmiger Salzsäure, Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid den am Benzolkern haftenden Fünferring zu einem Sechserring zu erweitern, hatten wir keinen Erfolg. Das Isatinoxim blieb unangegriffen. Als wir ein Gemisch von Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid auf das Isatinoxim einwirken ließen, kamen wir zur gleichen Ringsprengung wie Borsche. Bei der Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Isatinoxim wurde letzteres sulfuriert.

Versuche, aus dem Acetylisatindioxim die Acetylgruppe abzuspalten, führten nicht zum Erfolg. Durch schwache Basen, wie Pyridin und Piperidin, fand keine Einwirkung statt, durch stärkere wie Kalilauge wurde gleichfalls eine Oximgruppe neben der Acetylgruppe abgespalten. Benzolsulfochlorid und Pyridin spaltet eine Oximgruppe und die Acetylgruppe unter gleichzeitiger Sulfurierung ab. Bei der Benzoylierung des Acetylisatindioxims wird unter Abspaltung einer Oxim- und der Acetylgruppe das Benzoat des einfachen Isatinoxims erhalten. Die Acetylgruppe, deren Anwesenheit den Eintritt einer zweiten Oximgruppe in das Molekül ermöglicht, ist nur sehr locker gebunden. Bei ihrer Abspaltung wird stets die zweite Oximgruppe auch wieder abgespalten.

III. Einwirkung von Chloriden, Oxyden und Sulfaten auf Benzophenondioxim.

Zum Beginn der Abhandlung sind die üblichen chemischen wirksamen Mittel aufgezählt, unter deren Einfluß in der Regel die Beckmannsche Umlagerung stattfindet. Am wirksamsten hatte sich bisher Phosphorpentachlorid erwiesen, so daß man die eigentliche umlagernde Wirkung dem am Phosphor gebundenen leicht beweglichen Chlor hat geglaubt zuschreiben zu müssen. Es erschien daher wünschenswert, in weiterem Umfange festzustellen, welchen Einfluß Metallchloride, bei denen das Chlor wesentlich fester als an Phosphor gebunden ist, auf Oxime ausüben. Ferner wie sich z. B. Sulfate, Oxyde zu Oximen verhalten. Als einfaches, der Umlagerung leicht zugängliches Oxim wurde Benzophenonoxim[1]) gewählt.

a) Einwirkung von Chloriden auf Benzophenonoxim.

1. Natriumchlorid.

3 g Oxim und 1 g Natriumchlorid innig vermengt, werden im weithalsigen Rundkolben von 50 ccm mit aufgesetztem Kühler im Ölbade allmählich erwärmt. Das Gemisch ist bei 180° geschmolzen, bis 250° ist keinerlei Reaktion zu beobachten. Der Rückstand wird mit 2 prozent. Natronlauge extrahiert und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Es werden 2,5 g des angewandten Benzophenonoxims vom Schmp. 140° wiedergewonnen.

2. Ammoniumchlorid.

3 g Oxim und 1 g Chlorammonium in der gleichen Weise erhitzt. Das Gemisch ist bei 180° geschmolzen, bei 200° gibt es eine heftige Reaktion unter starker Entwicklung weißer Dämpfe, die nach Ammoniak riechen. Nach dem Erkalten wird aus dem Gemisch ein braunes Öl extrahiert, aus dem durch Behandeln mit Kältemischung und Petroläther 0,8 g Krystalle vom Schmp. 47—48° isoliert werden, die mit Benzophenon identisch sind.

---

[1]) E. Beckmann, Ber. 19, 989 (1886).

3. Magnesiumchlorid.

3 g Oxim und 1,5 g Magnesiumchlorid zusammen erhitzt. Bei 170° geschmolzen unter gleichzeitiger heftiger Reaktion. Entwicklung von weißen Dämpfen, die keine Reaktion auf Lackmus ausüben. Der braunrote Rückstand wird mit Wasser, sodann mit 2 prozent. Natronlauge und zum Schluß mit Essigester extrahiert. Es werden so 1 g unverändertes Oxim vom Schmp. 140 g und 1 g Benzanilid vom Schmp. 160—163° isoliert.

4. Kaliumchlorid.

3 g Oxim und 1,7 g Kaliumchlorid zusammen erhitzt. Bei 150° geschmolzen, bei 160° steigen Blasen auf. Mit Wasser, Natronlauge (2 prozent.) und Essigester extrahiert. Es werden 1,5 g unverändertes Oxim vom Schmp. 140° und 1,0 g Benzanilid vom Schmp. 160—163° gewonnen.

5. Aluminiumchlorid.

3 g Oxim und 2,2 g Aluminiumchlorid zusammen erhitzt. Bei 100° geschmolzen, bei 110° heftige Reaktion unter Salzsäureentwicklung. Zuerst mit 100 ccm 0,5 prozent. Salzsäure, sodann mit Essigester extrahiert. Es werden 2,5 g Benzanilid vom Schmp. 160—163° isoliert.

6. Zinkchlorid.

3 g Oxim und 2,2 g Zinkchlorid zusammen erhitzt. Bei 120° geschmolzen, bei 130° heftige Reaktion unter Entwicklung weißer Dämpfe, die mit Lackmus keine Reaktion geben. Zuerst mit Wasser, dann mit Essigester extrahiert. Die Essigesterlösung wird durch Kochen mit Tierkohle entfärbt. Es werden 2,5 g Benzanilid (Schmp. 160—163°) erhalten.

7. Eisenchlorür.

3 g Oxim und 3 g Eisenchlorür zusammen erwärmt. Bei 165° geschmolzen, bei 170° Reaktion. Aufblähen ohne Entwicklung von Dämpfen. Farbe war braunrot. Mit Wasser, sodann mit Essigester extrahiert. Essigesterlösung mit Tierkohle behandelt. Es werden 2 g Benzanilid (Schmp. 160—163°) erhalten.

8. Eisenchlorid.

3 g Oxim und 3 g Eisenchlorid zusammen erhitzt. Bei 100° geschmolzen, bei 118° Reaktion. Mit Wasser extrahiert, sodann mit Essigester. Es werden 1,8 g Benzanilid (Schmp. 160—163°) erhalten.

9. Quecksilberchlorür.

3 g Oxim und 4 g Quecksilberchlorür zusammen erhitzt. Bei 140° geschmolzen, bei 150° Reaktion. Entwicklung von Dämpfen, die keine Reaktion gegen Lackmus zeigen. Mit Wasser, sodann mit Essigester extrahiert. 2,2 g Benzanilid (Schmp. 160—163°).

10. Quecksilberchlorid.

3 g Oxim und 6 g Quecksilberchlorid zusammen erhitzt. Bei 150° geschmolzen, bei 160° Reaktion unter Entwicklung weißer Dämpfe ohne Reaktion auf Lackmus. Brauner Rückstand mit Wasser, dann mit Essigester extrahiert. Essigesterlösung mit Tierkohle entfärbt. 2,5 g Benzanilid.

11. Versuch 6 in Stickstoffatmosphäre.

Dasselbe Ergebnis wie in Luftatmosphäre.

12. Versuch 7 in Stickstoffatmosphäre.

Dasselbe Ergebnis wie bei Versuch 7.

13. Versuch 9 in Stickstoffatmosphäre.

Dasselbe Ergebnis wie Versuch 9.

14. Antimontrichlorid.

3 g Oxim und 3 g Antimontrichlorid zusammen erhitzt, bei 60° geschmolzen, bei 65° Reaktion. Weiße Dämpfe ohne Reaktion auf Lackmus. Mit 100 ccm 5 prozent. Salzsäure, sodann mit Essigester extrahiert. Es werden 2,8 g Benzanilid (Schmp. 160—163°) erhalten.

3 g Oxim und 0,3 g Antimontrichlorid zusammen erhitzt. Bei 70° geschmolzen, bei 80° Reaktion. Mit Salzsäure und Essigester extrahiert. 2,9 g Benzanilid (Schmp. 160—163°) erhalten.

15. Antimonpentachlorid.

Zu 3 g Oxim werden 2 ccm Antimonpentachlorid gegeben. Äußerst heftige Reaktion, durch Kühlen versucht zu mildern. Graubraune Dämpfe, Salzsäureentwicklung. Das Ganze wird innig vermischt. Brauner, zäher Rückstand. Mit 100 ccm 0,5 prozent. Salzsäure ausgekocht und abgenutscht. Rückstand mit Essigester unter Zusatz von Tierkohle gekocht. Es werden 2,1 g Benzaldehyd erhalten.

16. Wiederholung von Versuch 15 in Chloroformlösung.

3 g Oxim, gelöst in 35 ccm Chloroform, und 2 g Antimonpentachlorid in 6 ccm Chloroform werden zusammengegeben und 17 Stunden sich selbst überlassen. Es ist keine Veränderung zu beobachten. Nach Verjagen des Chloroforms auf dem Wasserbade hinterbleibt ein zäher, brauner Rückstand, der mit 100 ccm heißem Wasser angerührt und abgenutscht wird. Rückstand mit Essigester extrahiert, mit Tierkohle aufgekocht. Es werden 2,8 g Benzanilid (Schmp. 160—163°) erhalten.

17. Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung.

3 g Oxim, gelöst in 35 ccm Alkohol, werden versetzt mit 4,5 g Quecksilberchlorid, gelöst in 15 ccm Alkohol. Nach 18 stündigem Stehen ist das Oxim unverändert, ebenso nach 4 stündigem Kochen am Rückflußkühler.

18. Phosphoroxychlorid.

3 g Oxim werden in 3,5 g Phosphoroxychlorid eingetragen. Das Oxim wird unter Salzsäureentwicklung und Selbsterwärmung gelöst. Mit Wasser gefällt und abgenutscht. Rückstand mit Essigester extrahiert. Es werden 2,1 g Benzanilid (Schmp. 160 bis 163°) erhalten.

19. Phosgen.

In eine Lösung von 3 g Oxim und 50 ccm absoluten Äther wird eine Stunde lang Phosgen eingeleitet. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein rotbraunes Öl, das beim Behandeln

mit Petroläther und Kältemischung 1,5 g Krystalle gibt. Sie schmelzen bei 47—48° und sind identisch mit Benzophenon.

20. Nitrosylchlorid.

In 3 g Oxim, gelöst in 35 ccm Chloroform, werden 2 g Nitrosylchlorid in Gasform eingeleitet. Temperaturerhöhung von 7°. Nach dem Abdunsten des Chloroforms bleibt ein braunes Öl zurück, aus dem mit Hilfe von Petroläther und Kältemischung 0,4 g Benzophenon vom Schmp. 47° abgeschieden werden.

b) Einwirkung von Oxyden bzw. Hydroxyden auf Benzophenonoxim.

1. Calciumoxyd.

3 g Oxim und 1 g Calciumoxyd zusammen erhitzt. Bei 160° geschmolzen, bei 200° Reaktion. Dabei entweichen weiße, ammoniakalische Dämpfe. Mit Essigester wird ein braunes Öl extrahiert, aus dem durch Behandeln mit Petroläther und Kältemischung 1,1 g Benzophenon (Schmp. 48°) abgeschieden wird.

2. Zinkoxyd.

3 g Oxim und 1 g Zinkoxyd werden zusammen erhitzt. Bei 200° tritt eine Reaktion unter Entwicklung weißer, ammoniakhaltiger Dämpfe ein. Wie bei 1. werden aus dem Reaktionsgemisch 0,8 g Benzophenon (Schmp. 47—48°) isoliert.

3. Eisenoxyd.

3 g Oxim und 3 g Eisenoxyd werden zusammen erhitzt. Bei 160° geschmolzen, bei 180° Reaktion und Ammoniakentwicklung. Wie bei 1. werden aus dem Reaktionsgemisch 0,7 g Benzophenon (Schmp. 47—48°) abgeschieden.

4. Quecksilberoxyd.

3 g Oxim und 3,5 g gelbes Quecksilberoxyd werden zusammen erhitzt. Bei 150° geschmolzen und gleichzeitig Reaktion unter Entwicklung grauweißer, ammoniakhaltiger Dämpfe. Aus dem Reaktionsgemisch werden wie bei 1. 1,2 g Benzophenon (Schmp. 47—48°) abgeschieden.

5. Antimonpentoxyd.

3 g Oxim und 1,6 g Antimonpentoxyd werden zusammen erhitzt. Bei 155° geschmolzen, bei 200° Reaktion unter Entwicklung von Ammoniak. Aus dem Reaktionsgemisch werden wie bei 1. 0,5 g Benzophenon (Schmp. 47—48°) isoliert.

6. Aluminiumhydroxyd.

3 g Oxim und 1,4 g Aluminiumhydroxyd werden zusammen erhitzt. Bei 160° geschmolzen, geringe Stickstoffentwicklung, bei 180° Reaktion unter Entwicklung weißer, ammoniakhaltiger Dämpfe. Aus dem Reaktionsgemisch werden wie bei 1. 0,8 g Benzophenon (Schmp. 47—48°) erhalten.

c) Einwirkung von Sulfaten auf Benzophenonoxim.

1. Krystallwasserhaltiges Zinksulfat.

3 g Oxim und 4,5 g Zinksulfat werden zusammen erhitzt. Bei 165° geschmolzen. Bis 220° ist keine Reaktion zu beobachten. Das Oxim wird unverändert mit Essigester extrahiert.

2. Wasserfreies Zinksulfat.

3 g Oxim und 3 g Zinksulfat werden zusammen erhitzt. Bei 145° geschmolzen, bei 160° Reaktion unter Entwicklung weißer, ammoniakhaltiger Dämpfe. Mit Essigester wird ein braunes Öl extrahiert, aus dem mit Hilfe von Petroläther und Kältemischung 0,6 g Benzophenon (Schmp. 47—48°) abgeschieden werden.

Ergänzungen.

1. Einwirkung von Kupferbronze auf Benzophenonoxim.

3 g Oxim und 1 g Kupferbronze werden zusammen erhitzt, bei 160° geschmolzen. Geringe Entwicklung von Stickstoff. Bei 202° Reaktion unter Entwicklung grauweißer, ammoniakhaltiger Dämpfe. Aus dem Reaktionsgemisch wird mit Essigester ein braunrotes Öl extrahiert, aus dem mit Petroläther und Kältemischung 0,6 g Benzophenon (Schmp. 47—48°) abgeschieden werden.

2. Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Benzanilid.

3 g Benzanilid und 3 g gelbes Quecksilberoxyd werden zusammen erhitzt. Bei 150° geschmolzen. Bis 250° ist keine Reaktion zu beobachten. Das Benzanilid wird durch Extraktion mit Essigester unverändert wiedergewonnen.

3. Einwirkung von Phosgen auf Benzanilid.

In eine Lösung von 3 g Benzanilid in 90 ccm Chloroform wird während einer Stunde Phosgen eingeleitet. Temperaturerhöhung von 4°. Nach 17 Stunden ist äußerlich keine Reaktion zu beobachten. Nach dem Abdunsten des Chloroforms kommt das Benzanilid unverändert wieder heraus.

Zusammenfassung.

Die Reihe der die Beckmannsche Umlagerung hervorrufenden Mittel konnte bei Benzophenonoxim wesentlich erweitert werden. Von den gesamten Chloriden wurden als Vertreter der verschiedenen Gruppen der Elemente Natriumchlorid, Ammoniumchlorid, Magnesiumchlorid, Calciumchlorid, Aluminiumchlorid, Zinkchlorid, Eisenchlorür, Eisenchlorid, Quecksilberchlorid, Antimonchlorid, Antimonpentachlorid, Phosphoroxychlorid und Phosgen auf ihre Wirksamkeit untersucht. Sämtliche Chloride, mit Ausnahme von Natriumchlorid, das das Benzophenon in keiner Weise veränderte, Ammoniumchlorid und Phosgen, die unter Abspaltung der Oximgruppe Benzophenon regenerierten, gaben beim Zusammenschmelzen mit Benzophenonoxim im molekularen Verhältnis heftige Reaktionen unter Umwandlung des Oxims zum Benzanilid. Der Luftsauerstoff und die Oxydationsstufe des Chlorids war bei der Umlagerung belanglos. Mit Zinkchlorid, Aluminiumchlorid, Quecksilberchlorid, vor allem aber Antimontri- und Pentachlorid, verläuft die Umlagerung quantitativ. Als besonders wirksam und bequem in der Handhabung ist Antimonpentachlorid hervorzuheben, das in Chloroformlösung bereits in der Kälte quantitativ umlagert.

Phosgen spaltet aus der ätherischen Lösung des Oxims die Oximgruppe unter Regenerierung des Ketons ab. Derselbe Vorgang findet beim Zusammenschmelzen molekularer Mengen

von Oxim mit Oxyden, mit Calciumoxyd, Zinkoxyd, Eisenoxyd, Quecksilberoxyd, Antimonpentoxyd und Aluminiumhydroxyd statt.

Von Sulfaten wurde bisher nur Zinksulfat untersucht. Krystallwasserhaltiges Zinksulfat verändert das Oxim in keiner Weise, wasserfreies Zinksulfat spaltet die Oximgruppe ab.

Das einmal umgelagerte Benzanilid ist im Vergleich zum Oxim außerordentlich stabil. Phosgen und Quecksilberoxyd z. B., die Benzophenonoxim zu Benzophenon abbauten, lassen das Benzanilid ganz unverändert. Die einmal vorgenommene Umlagerung läßt sich nicht wieder rückgängig machen.

Wie weit obige Ergebnisse, Vermehrung der Umlagerungsmittel und Mittel, die Oximgruppe wieder abzuspalten, für andere Oxime allgemein anwendbar sind, dazu bedarf es weiterer Versuche.

Berlin-Dahlem, am 24. März 1923.

Diamant- und Graphitstruktur in organischen Verbindungen.

Von

A. Schleicher.

(Eingegangen am 27. März 1923.)

Von den Erforschern der Struktur des Diamants und Graphits, Debye und Scherrer[1]), ist der Gedanke ausgesprochen worden, daß sich beide Strukturarten den beiden großen Gruppen organischer Verbindungen als Typen zugrunde legen lassen. Und zwar soll der Diamant mit seiner räumlichen Verteilung der Valenzen den aliphatischen und der Graphit mit seiner ebenen Verteilung dreier Valenzen den aromatischen Kohlenwasserstoffen entsprechen.

Im Verfolg dieser Idee entsteht die Frage, ob in den zahlreichen Verbindungen aus aliphatischen und aromatischen Resten beide Strukturarten nebeneinander bestehen oder nicht? Das Vorhandensein verschiedener Strukturarten in einem Molekül ist undenkbar oder zum mindesten nur als instabiles System vorstellbar. Daher ist die Frage berechtigt, ob nicht eine Umlagerung der einen in die andere möglich ist?

Dafür geben die einfachen Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Xylol, Äthylbenzol u. a., wenig Anhalt. Seitenketten am Benzol verlieren ihren aliphatischen Charakter nicht; ob aber und inwiefern das Benzol seinen aromatischen Charakter ändert, tritt nicht zutage. Dagegen werden bei erschöpfender Phenylierung von Äthan eigenartige, aus den bisherigen Anschauungen noch nicht erklärliche Beobachtungen gemacht, nämlich eine Lockerung der C—C-Bindung des Äthans bis zum Molekülzerfall. Er tritt auf: 1. nur bei Ersatz von 5 oder 6 Wasserstoffatomen des Äthans, also beim Penta- und Hexaphenyläthan, 2. ver-

[1]) Physik. Zeitschr. 18, 291 (1917).

stärkt durch Häufung der Phenylgruppen, z. B. bei Biphenyl- und Naphtylgruppen, und 3. nur bei unmittelbarer Bindung der Phenylreste an die Äthan-C-Atome, also nicht bei Hexabenzyläthan $C(CH_2C_6H_5)_3—C(CH_2C_6H_5)_3$.[1]) Hier ist unschwer eine Wirkung der Benzolstruktur zu erkennen, und es ist eine Übertragung der Kraftverteilung auch auf die Kohlenstoffatome des Äthans, also eine Orientierung von drei derselben aus dem dreidimensionalen Raum in die Ebene nicht ohne weiteres abzulehnen. Damit wird dann auch die Lockerung der vierten, nicht in dieser Ebene liegenden Bindung C—C verständlich.

Eine durchaus entgegengesetzte Erscheinung beobachtet man an mehrfach alkyliertem Benzol, insbesondere äthyliertem Benzol, also an Produkten, wie sie bei der Friedel-Craftsschen Synthese entstehen. Während die erschöpfende Phenylierung von Äthan direkt unmöglich ist, ist die Anreicherung von Alkyl an Benzol eine — in vielen Fällen unerwünscht — glatt verlaufende. Dieser viel studierte Prozeß vollzieht sich durch Umsetzung von Äthylchlorid und Benzol mit Al_2Cl_6 oder Fe_2Cl_6 oder anderen Katalysatoren, so daß aus ihm letztere unverändert hervorgehen und neben Strömen von Salzsäuregas nicht nur Monoäthyl-, sondern auch Di-, Tri- und bei günstigen Bedingungen auch Hexaäthylbenzol entstehen. Nachdem also ein Wasserstoffatom des Benzols ersetzt ist, kann der Katalysator auf ein weiteres seinen Einfluß ausüben und so die erschöpfende Äthylierung erfolgen. Erscheint so dieser als ein Stoff, der eine an sich nur langsam verlaufende Reaktion beschleunigt, so wird seine Tätigkeit unverständlich, wenn man beobachtet, daß er auch abbauend tätig ist, also teilweise aufgebautes, äthyliertes Benzol wieder zum einfachen Kohlenwasserstoff abbaut. Bei genauer Untersuchung des Vorganges stellte nun Gustavson[2]) fest, daß dieser Abbau zugunsten eines Triäthylbenzols verläuft, eine Verbindung, welche in Bindung mit Al_2Cl_6 nicht nur sehr häufig auftritt, sondern auch „fermentative“ Eigenschaften im Aufbau äthylierter Benzole zeigt. Dies wird nur dann verständlich, wenn man in den hochäthylierten Benzolen stabile Verbindungen sieht, denen

---

[1]) Vgl. J. Schmidlin, „Das Triphenylmethyl“. Stuttgart 1914.
[2]) Dies. Journ. [2] 68, 209 (1903); 72, 57 (1905).

eben das System Chloräthyl und Benzol unter dem Einfluß des Katalysators zustrebt.

Sowie dieser ein Wasserstoffatom aus der Ebene des Benzols herausbewegt, eine der Valenzen in den Raum verlegt, ist die stabile Konfiguration des Benzols gestört und die Umlagerung in eine räumliche kann erfolgen. Dabei wird es von Wichtigkeit sein, daß die anziehende Kraft der Halogenatome des Katalysators diejenige des Halogens im Halogenäthyl nicht wesentlich überschreitet, und durch die Konfiguration des Katalysators dessen Halogenatome in solche Nähe der Wasserstoffatome des Benzols gebracht werden, daß eine Anziehung auf dieselben erfolgen kann.

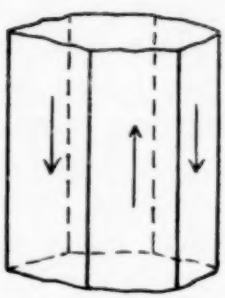
Danach ist also für die Richtung, in welcher die Umlagerung erfolgt, die Stabilität der aufeinanderwirkenden Komplexe ausschlaggebend, derart, daß die stabilere Form des Äthankomplexes die weniger stabile des Benzols umlagert, während letztere nur durch ihre Häufung umlagernd auf erstere wirkt.

Es kommt hier aber noch ein anderes Moment in Betracht, nämlich das einer gewissen Verwandtschaft und Ähnlichkeit. Wenn die Kohlenstoffatome des Äthans und des Benzols umlagerungsfähig sind, so ist dies möglich, weil die Konfigurationen beider in naher Beziehung zueinander stehen. So haben beide die gleiche Anzahl gleichwertiger Bindungen C—H, nämlich sechs, die zwar beim Äthan zu je drei von einem Kohlenstoffatom ausgehen, beim Benzol dagegen vollkommen selbständig sind. Weiterhin bestehen zwischen beiden genetische Beziehungen. Das durch Oxydation bis zum Acetylen abgebaute Äthan polymerisiert sich leicht zum Benzol. Dabei treten zu den ursprünglichen Beziehungen zweier, nun diametral gelagerter, Kohlenstoffatome deutlich neue zwischen je zwei benachbarten auf, jedoch nicht so, daß die ursprünglich vorhandenen ganz verschwinden. Die Frage der Valenzverteilung im Benzol hat zu einer Reihe von Formeln geführt, von denen hier nur die von Willstätter empfohlene angeführt werde, welche eine symmetrische Verteilung vorsieht nicht nur in der Peripherie des Ringes, sondern auch zentral in die Mitte des Ringes gerichtet.[1]) Daß im Benzol die ursprünglichen Bau-

[1]) Ber. 44, 3423 (1911).

steine jedoch noch unverkennbar enthalten sind, zeigt der Vergleich mit dem Äthan bei der Substitution seiner Wasserstoffatome. Wird nur eines derselben ersetzt, so führt sie bei beiden zu nur je einem neuen Produkt. Sowie aber zwei und drei neue Substituenten eingeführt werden, liefert das Äthan nur ein — symmetrisches — Produkt, das Benzol dagegen drei, welche bekanntlich als o-, m- oder p-Isomere unterschieden werden. Die Dreizahl möglicher Isomerer zeigt unzweideutig, daß drei gleiche, selbständige Acetylenmoleküle zu einem größeren Komplex vereinigt sind und durch die Gleichwertigkeit ihrer einzelnen Bindungen C—H die Einheitlichkeit einer höheren Symmetrie vortäuschen. Die Substitution entspricht hier dem Ätzverfahren, welches der Krystallograph anwendet, um die wahre Gleichwertigkeit symmetrischer Flächen zu prüfen. Sind die erhaltenen Ätzfiguren gleich und gleich

Äthan



Benzol

orientiert, so liegt wahre Symmetrie vor, wenn nicht, so wird sie nur vorgetäuscht. Man kann das Benzol, wie Verfasser bereits früher gezeigt hat, geradezu als ein pseudosymmetrisches Äthan bezeichnen[1]) und damit die hier besprochenen Übergänge verständlich machen. Dazu lassen sich allerdings die üblichen Konfigurationsmodelle nicht verwenden, sondern nur solche, welche nicht die Anordnung der Atome, vielmehr die Beziehungen der einzelnen Bindungen zueinander darstellen. Dann kann man das Äthan formal als ein spitzes, trigonales Rhomboeder darstellen, dessen Flächen die geometrischen Orte der Bindungen C—H sind, während das Benzol als pseudohexagonales Prisma erscheint, dessen Flächen ebenfalls die

[1]) Formale Stereochemie. R. Oldenbourg, München u. Berlin 1917.

Träger der einzelnen Bindungen C—H sind und zwar so, daß sich diese in ihrer Richtung abwechseln. Die Umlagerung erfolgt dann am Modell derart, daß man die spitzen Ecken des Rhomboeders in unendliche Entfernung voneinander verlegt denkt, wodurch die Anordnung und Richtung der Flächen des pseudohexagonalen Benzolprismas erhalten wird. Das umgekehrte Verfahren stellt, wiederum rein formal, die Umlagerung der Benzol- in die Äthanstruktur dar.

Schlußfolgerung.

Die mit der Äthylierung von Benzol und mit der Phenylierung von Äthan verbundene Umlagerung erfolgt also, weil zwischen Äthan und Benzol nicht nur genetische Zusammenhänge, sondern auch Ähnlichkeiten der Konfiguration bestehen, deren bester Ausdruck eben jenes Verhältnis von wahrer zu scheinbarer Symmetrie ist. Sie erfolgt im ersteren Falle leicht, im zweiten Falle schwer, weil das Benzol das instabilere und beweglichere von beiden ist.

Die Umlagerung selbst ist eine Art von Morphotropie der Konfiguration, die formal als Zwillingsbildung erscheint. Sowohl das erschöpfend äthylierte Benzol wie das erschöpfend phenylierte Äthan haben vollkommen homogene Struktur und sind Zwillingskomplexe der Konfiguration, auf welche die Zwillingsgesetze der Krystalle genau so Anwendung finden, wie auf diese selbst.

Über Additionsverbindungen des Aluminiumchlorids mit Kohlenwasserstoffen.

Ein Beitrag zur Friedel-Craftsschen Synthese.

Von

A. Schleicher.

(Nach Versuchen von Dipl.-Ing. **E. Büttgenbach**; ausgeführt aus den Mitteln des A. Classen-Jubiläumsfonds.)

(Eingegangen am 27. März 1923.)

In den Betrachtungen der vorhergehenden Abhandlung spielt die Existenz von Aluminiumchlorid-Additionsverbindungen der Art, wie sie Gustavson[1]) beschreibt, eine besondere Rolle, indem durch ihre Existenz das Verhalten der Komponenten bei der Friedel-Craftsschen Synthese verständlich wird.

Verfolgt man die einschlägige Literatur, so gelangt man zu der Auffassung, daß solche Verbindungen nicht beständig sind. Menschutkin[2]) hat gezeigt, daß Verbindungen von Aluminiumchlorid mit Benzol, Toluol und Xylol nicht existieren und Pfeiffer[3]) kommt zu dem Schluß, das „faßbare Verbindungen der ... Kohlenwasserstoffe mit Aluminiumchlorid überhaupt nicht existieren". Einschränkend sagt er im folgenden Abschnitt: „... man wird aber annehmen dürfen, daß auch sie (die katalytische Wirkung des Aluminiumchlorids), wie die stöchiometrische, auf der Bildung von Molekülverbindungen beruht, deren Stabilität allerdings nur sehr gering sein kann."

So schien es denn zunächst erforderlich, die Existenz der von Gustavson beschriebenen Verbindungen, insbesondere des $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ nachzuprüfen. Wie die Versuche zeigten, konnten seine Angaben im wesentlichen bestätigt werden. Da

[1]) Dies. Journ. [2] **68**, 209 (1903); **72**, 57 (1905).
[2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **41**, 1089 (1909).
[3]) Organische Molekülverbindungen. Stuttgart 1922, S. 283.

aber auch die von Gustavson erwähnte Schwierigkeit der Fixierung des Siedepunktes beobachtet wurde, schien es erwünscht, die besprochenen Verbindungen durch einfaches Zusammengeben der Komponenten darzustellen. Dies ließ sich mit dem leicht darstellbaren Hexaäthylbenzol realisieren. Unter dem Einfluß mäßiger Wärme entstand ein Produkt von denselben Eigenschaften, wie es Gustavson[1]) als $Al_2Cl_6C_6(C_2H_5)_6$ beschreibt.

Das Aluminiumchlorid wirkt also bei der Synthese von Kohlenwasserstoffen zunächst rein katalytisch. Sobald aber unter seinem Einfluß Triäthylbenzol gebildet ist, bleibt es mit diesem in einem stöchiometrischen Verhältnis gebunden, ohne dabei seine katalytische Wirkung einzubüßen. Welcher Art diese Bindung ist, steht so lange dahin, als die Konstitution und Konfiguration des Aluminiumchlorids noch unaufgeklärt ist.

Die Untersuchung soll, wenn möglich, fortgesetzt werden.

Experimentelles.

1. Aluminiumchlorid.

Das für die Synthese benötigte Al_2Cl_6 war teils käufliches (Merck sches) Präparat (Al_2Cl_6M), teils selbst hergestelltes (Al_2Cl_6B). Es wurde nach O. A. Dafert[2]) durch Erhitzen von Aluminiummetall in einem trockenen Salzsäuregasstrom und Sublimation des entstandenen Chlorids gewonnen. Zur Verwendung kam eine Sublimationskammer aus Aluminiumblech, die aus einem genieteten Zylinder bestand, der an den Enden umgebörtelt war und dort kreisrunde Stirnbleche trug, die mit zwölf Schrauben befestigt waren. Als Dichtung wurden Asbestringe von entsprechenden Ausmaßen eingelegt. An einer Scheibe ist eine aus Messing bestehende Stopfbüchse angebracht, in die das Verbrennungsrohr mit Asbestschnur fest eingedichtet wird. Die gegenüberliegende Scheibe trägt ein Gasablaßrohr und die Durchbohrungen für eine Kühlschlange aus nahtlosem Aluminiumrohr. Zur Vermeidung von Verstopfungen wird das

---

[1]) A. a. O. S. 227.

[2]) Monatsh. f. Chemie **40**, 313 (1919).

Ende des Verbrennungsrohres in der Messingbüchse mit erhitzt und, da infolge Wärmeleitung sich die Kammer so hoch erhitzt, daß Sublimation aus derselben eintritt, muß sie in ihrem Innern mit fließendem Wasser gekühlt werden. Das so erhaltene Chlorid war im Gegensatz zu dem käuflichen Präparat eisenfrei, was die unten zu beschreibende Darstellung von Tri- und Hexaäthylbenzol günstig beeinflußte.

2. Triäthylbenzolaluminiumchlorid (nach Gustavson)

In einem Erlenmeyerkolben wurde unter Kühlung zu 13 g Aluminiumchlorid eine Mischung von 4 g über Natriummetall getrockneten wasserfreien Benzols mit 10 g Äthylchlorid in kleinen Portionen zugegeben. Es trat lebhafte Reaktion ein unter Abspaltung von Salzsäure. Nach 2 Stunden hatten sich zwei Schichten gebildet, deren obere, leichtflüssige nach Benzol roch, während die untere braun und ölig war. Sie enthielt das gesuchte Chlorid und wurde destilliert. Dabei gingen zuerst Benzol, Mono- und Di-äthylbenzol über, dann folgte unter teilweiser Zersetzung das Chlorid.

Der Destillationsverlauf zeitigte folgende Ergebnisse:

Nr.	mm Hg	1. Fraktion	2. Fraktion	3. Fraktion	Rückstand
1	30	100—120° gelb, ölig	121—130° braun, ölig	131—140° ölig, unter Zersetzung	Al_2Cl_6 + Schmiere
2	20	—115° gelb, ölig	116—130° braun, ölig, heiß grün	131—135° gelb, ölig, Zersetzung	Al_2Cl_6 + Schmiere
3	18	90—120° gelblich, leicht flüssig	121—132° gelbbraun, ölig	133—139° gelb, ölig, schwache Zersetzung	Al_2Cl_6 + Schmiere
4	12	105—110° gelb, leicht flüssig	111—134° gelb, ölig	135—138° gelb, ölig, fast ohne Zersetzung	Al_2Cl_6 fast rein weiß

Dabei wurde zu Versuch 1 und 2 das Al_2Cl_6M und zu 3 und 4 das Al_2Cl_6B verwendet. Die 3. Fraktion des letzten Versuches erwies sich in Übereinstimmung mit Gustavsons Versuchen als eine ölige, gelbliche Flüssigkeit vom angegebenen

unscharfen Siedepunkt. Sie wurde nicht von Petroläther, wohl aber von Wasser und Alkohol, sowie einer ganzen Reihe anderer Lösungsmittel unter starker Wärmeentwicklung zersetzt. Dabei entstanden die Zersetzungsprodukte des Aluminiumchlorids und eine Ölschicht, die aus Kohlenwasserstoffen bestand. Diese erwiesen sich bei der Behandlung mit Brom nach Klages[1]) als s-Triäthylbenzol.

3. Triäthyl- und Hexaäthylbenzol.

Nach Angaben von Gattermann[2]) leitet man in eine Mischung von Benzol und Aluminiumchlorid, die auf dem Wasserbade erwärmt wird, einen lebhaften Strom trockenen Äthylengases ein. Dieses wurde erhalten durch Zutropfenlassen von Äthylalkohol auf Phosphorsäure (1,75) bei 230° und gereinigt durch Ausfrieren mitgerissenen Wassers, Alkohols und Äthers in einer Woulfeschen Flasche, welche in einer Kältemischung stand. Von Sauerstoff und den letzten Anteilen Wasser wurde es durch Passieren alkalischer Hyposulfitlösung, konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd befreit.

Auch hier zeigte sich der Vorteil der Verwendung von eisenfreiem Aluminiumchlorid und die auch von Milligan und Reid[3]) angewandte Rührung (200 Touren pro Minute). Die übrigen Verhältnisse sowie die Ausbeuten zeigt die Tabelle.

T = Triäthylbenzol. H = Hexaäthylbenzol.

Nr.	C_6H_6 in g	Al_2Cl_6 in g	Äthylierungsdauer in Stunden	Siedepunkt der Hauptfraktion	Ausbeute
1	50	60	$9^1/_2$	217—222°	41 g T
2	50	60	14	220—240°	66 g T
3	70	90	15	245—260°	65 g T und 5 g H
4	50	60	10	265—280°	12 g T und 42 g H
5	50	60	6	240—260°	60 g T und 4 g H

Der erkaltete Kolbeninhalt wurde nach Zersetzung mit Eiswasser unter Zugabe von 10 ccm konzentrierter HCl im

[1]) Dies. Journ [2] 65, 394 (1902).
[2]) Ber. 32, 1122 (1899).
[3]) Amer. chem. Soc. 44, 206 (1922).

Wasserdampfstrom destilliert. Das hellgelbe bis braune Öl wurde nach dem Trocknen in Ätherlösung fraktioniert. Mitunter gelang es auch, Hexaäthylbenzol durch einfaches scharfes Abnutschen des mit Wasser zersetzten Reaktionsproduktes, das man durch Abpipettieren von dem begleitenden flüssigen Triäthylbenzol freigemacht hatte, zu isolieren. Es tritt stets krystallin auf und stellt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol eine weiße, gut prismatisch ausgebildete Masse dar. Es verbrennt nach vorherigem Schmelzen ohne Rückstand und unter Rußentwicklung. Es krystallisierte aus rauchender Schwefelsäure, ohne sich zu zersetzen, ist leicht löslich in Äther und Eisessig. Schmp. 128—129°.

4. Einwirkung von Al_2Cl_6 auf $C_6(C_2H_5)_6$.

Stöchiometrische Mengen der Komponenten, 5 g $C_6(C_2H_5)_6$ und 5,6 g Al_2Cl_6B, wurden möglichst schnell unter Vermeidung längerer Berührung mit Luftfeuchtigkeit in einen Kolben gebracht, der in einem Schwefelsäurebad erhitzt werden konnte. Der den Kolben verschließende Stopfen trägt ein bis in die Reaktionsmasse reichendes Thermometer und ein Gasableitungsrohr, welches dampfförmige Zersetzungsprodukte in einen weiteren, stark gekühlten Kolben führt, welcher seinerseits mittels Gasschlauch mit einer Woulfeschen Flasche verbunden ist, in der sich alle weiteren Gase in Wasser kondensieren können.

Schon in der Kälte färbt sich das Gemisch beider Komponenten gelblich, bei 40° sintert der Kolbeninhalt, bei 60° hat die Substanz Ölkonsistenz angenommen, bei 90° ist das Produkt homogen und bei 100° beginnt die abbauende Wirkung des Aluminiumchlorids. Die bei 90° homogene Masse stellt eine ölige, dickflüssige, braungelbe Flüssigkeit dar, welche die Gefäßwände nicht benetzt und mit Wasser viel schwerer zersetzlich ist als das freie Aluminiumchlorid. Hierbei scheidet sich neben Salzsäure und Aluminiumhydroxyd nur Hexaäthylbenzol aus, das ohne weitere Reinigung den Schmp. 130° zeigt. Beim Erhitzen über 90° erscheint im zweiten Kolben ein Kondensat, das aus Äthylchlorid besteht und im Wasser läßt sich HCl nachweisen, während der ölige Rückstand eine rote

Farbe annimmt. Bei noch höherem Erhitzen (bis 180°) besteht das Kondensat aus Mono- und Diäthylbenzol, der Rückstand ist dunkler und zähflüssiger und enthält neben s-Triäthylbenzol auch das kautschukähnlich riechende as-Triäthylbenzol.

Zusammenfassung.

Es gibt Verbindungen von Triäthylbenzol und Hexaäthylbenzol mit Aluminiumchlorid. Der Nachweis ersterer wurde durch die Bestätigung Gustavsonscher Versuche erbracht; der letzterer durch Einwirken beider Komponenten aufeinander. Das entstehende Produkt ist identisch mit dem von Gustavson auf dem Wege der Friedel-Craftsschen Synthese erhaltenen.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.

Zur Spektrochemie von Verbindungen mit gehäuften Konjugationen.

Von

K. v. Auwers.

(Eingegangen am 23. April 1923.)

Vor etwa 12 Jahren haben Eisenlohr und ich an dieser Stelle[1]) einen Überblick über die spektrochemischen Verhältnisse organischer Verbindungen mit mehrfachen Konjugationen gegeben. Als wichtigste Erkenntnis ergab sich aus den damals vorliegenden Beobachtungen, daß „gehäufte“ Konjugationen, d. h. solche, in denen die einzelnen konjugierten Doppelbindungen hintereinander angeordnet sind, sehr viel stärkere Exaltationen hervorrufen, als „gekreuzte“; eine Gesetzmäßigkeit, die inzwischen durch zahlreiche weitere Beobachtungen bestätigt worden ist. Im übrigen wurden ähnliche Einflüsse „störender“ Substituenten festgestellt wie bei den Substanzen mit einfachen Konjugationen, nur war es infolge der größeren Mannigfaltigkeit der Verhältnisse schwieriger, bestimmte „Normalwerte“ für die spezifischen Exaltationen der verschiedenen Typen von Verbindungen aufzustellen; auch zeigten einzelne Körpergruppen in ihrem spektrochemischen Verhalten einen merkwürdigen Ausnahmecharakter.

Um eine weitere Klärung und Sicherheit auf diesem Gebiet zu erzielen, habe ich eine Anzahl von Untersuchungsreihen ausführen lassen, über die im folgenden berichtet werden soll. Den daran beteiligten Herren J. Heyna, W. Müller und H. Westermann spreche ich meinen besten Dank für ihre wertvolle Mitarbeit aus.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 84, 37 (1911).

Kohlenwasserstoffe.

Für Kohlenwasserstoffe mit einer einmal gestörten gehäuften Konjugation

$$-CH{=}\underset{\underset{R}{\cdot}}{C}-CH{=}CH-CH{=}C-$$

waren seinerzeit aus Beobachtungen am 1-Phenyl-butadien und dessen Homologen die Mittelwerte $E\Sigma_{Refr.} = +3{,}4$ und $E\Sigma_{Disp.} = +130\,\%$ abgeleitet worden. Inzwischen haben Untersuchungen von Enklaar[1]) am 5-Methyl-heptatrien-(1,3,5),

$$CH_2{:}CH.CH{:}CH.\underset{\underset{CH_3}{\cdot}}{C}{:}CH.CH_3,$$

5-Methyl-octatrien-(1,3,5),

$$CH_2{:}CH.CH{:}CH.\underset{\underset{CH_3}{\cdot}}{C}{:}CH.CH_2.CH_3,$$

und Alloocimen,

$$CH_3.\underset{\underset{CH_3}{\cdot}}{C}{:}CH.CH{:}CH.\underset{\underset{CH_3}{\cdot}}{C}{:}CH.CH_3,$$

im Mittel für diese rein aliphatischen Körper folgende Zahlenreihe geliefert:

$E\Sigma_\alpha = +3{,}98$ $E\Sigma_D = +4{,}27$ $E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha = +147\,\%$ $E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = +170\,\%$,

woraus sich etwa $E\Sigma_{Refr.} = +4{,}15$ und $E\Sigma_{Disp.} = +160\,\%$ ergibt.

Da für Diene mit einfach gestörter Konjugation die mittlere Exaltation des spezifischen Brechungsvermögens $+1{,}4$ und die des Zerstreuungsvermögens $+43\,\%$ beträgt[2]), steigert der Zutritt der dritten Doppelbindung die Überschüsse der Refraktion auf etwa das Dreifache und die der Dispersion auf das Drei- bis Vierfache.

Man sollte danach für solche Triene, die eine ungestörte gehäufte Konjugation besitzen, Exaltationen von etwa $+6{,}0$ und $+180$—$200\,\%$ erwarten. Die interessante Frage, ob die einfachsten acyclischen Triene tatsächlich so außerordentlich große Überschüsse des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens besitzen, läßt sich leider auch heute noch nicht beantworten. Da der Stammkörper dieser Reihe, das Hexatrien, schwer zugänglich ist, hat Herr Westermann versucht, das nächste

[1]) R. **36**, 215 (1917); vgl. Auwers, Ann. Chem. **415**, 129 (1918).
[2]) Auwers u. Westermann, Ber. **54**, 2999 (1921).

Homologe, das Heptatrien-(1,3,5), $CH_3.CH{:}CH.CH{:}CH.CH{:}CH_2$, auf einem von Enklaar[1]) gewiesenen Wege darzustellen. Aus den Beobachtungen an dem gewonnenen Präparat berechnet sich:

$E\Sigma_\alpha = +4{,}09 \quad E\Sigma_D = +4{,}36 \quad E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha = +118\,\% \quad E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = +130\,\%$.

Kontrollbestimmungen lieferten ähnliche Werte.

Dieses Ergebnis bestätigt die bereits früher ausgesprochene Ansicht[2]), daß die spezifischen Exaltationen des Hexatriens weit höher sein müssen, als sie von Perkin sen. an einem nicht mehr frischen Präparat gefunden wurden. Aber auch die Exaltationen unseres Heptatriens erscheinen noch zu niedrig, wenn man sie mit denen der oben genannten Triene vergleicht, die eine gestörte Konjugation im Molekül enthalten. Um den Arbeiten Enklaars, der seit langem mit der Untersuchung derartiger Substanzen beschäftigt ist, nicht vorzugreifen, haben wir einstweilen auf weitere Versuche verzichtet und hoffen, daß es Enklaar gelingen wird, diese für die Spektrochemie wichtige Frage zu lösen.[3])

Ester der Sorbinsäurereihe.

Eingehender sind die Ester von Säuren mit gehäuften Konjugationen untersucht worden.

Von rein aliphatischen Estern dieser Art waren früher nur die Äthylester der Sorbinsäure und der β,δ-Dimethylsorbinsäure, sowie die Methylester der Crotonylidenmalonsäure und der Citryliden-malonsäure zur Untersuchung gelangt. Die Beobachtungen hatten folgendes Bild ergeben:

---

[1]) Chem. Weekbl. **10**, 62 (1913); Ber. **49**, 211 (1916).

[2]) Auwers u. Eisenlohr, a. a. O., S. 40.

[3]) Anmerkung bei der Korrektur. Herr Enklaar teilt mir mit, daß er bei der optischen Untersuchung des Kohlenwasserstoffs folgende, gut mit unseren Beobachtungen stimmende $E\Sigma$-Werte gefunden habe:

$E\Sigma_\alpha = +4{,}17 \quad E\Sigma_D = +4{,}43 \quad E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha = +117\,\% \quad E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = +133\,\%$.

Herr Enklaar ist bemüht, die in seiner ersten Mitteilung vorläufig angenommene Konstitutionsformel der Verbindung experimentell auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

Formel	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha$
$CH_3.CH:CH.CH:CH.CO_2C_2H_5$	+2,26	+2,44	+116 %	+128 %
$CH_3.\dot{C}(CH_3):CH.\dot{C}(CH_3):CH.CO_2C_2H_5$	+0,58	+0,62	+ 29 %	+ 34 %
$CH_3.CH:CH.CH:\dot{C}(CO_2CH_3).CO_2CH_3$	—	+0,93	—	—
$CH_3.\dot{C}(CH_3):CH.CH_2.CH_2.\dot{C}(CH_3):CH.CH:\dot{C}(CO_2CH_3).CO_2CH_3$	—	+1,26	—	—

Während das spektrochemische Verhalten des Sorbinsäureesters mit dem ähnlich gebauter Substanzen im Einklang stand, erschienen die Exaltationen der drei anderen Verbindungen reichlich niedrig; namentlich befremdete der ungewöhnlich starke Einfluß, den zwei Methylgruppen im Dimethylsorbinsäureester hervorrufen sollten, zumal nur eine von ihnen ein „zentral störender" Substituent ist.

Herr Heyna hat daher eine größere Anzahl von Estern der Sorbinsäurereihe in möglichster Reinheit dargestellt und spektrochemisch untersucht. Über die Gewinnung der Verbindungen wird in anderem Zusammenhang berichtet; hier genügt es, die spektrochemischen Daten und einige weitere Konstanten dieser Körper zusammenzustellen (Tab. I).

Die neuen $E\Sigma$-Werte des Sorbinsäureäthylesters (Nr. 2) sind aus zwei Beobachtungsreihen an zwei Präparaten abgeleitet, von denen das eine aus der Säure mit Alkohol und Schwefelsäure, das andere aus dem Silbersalz und Jodäthyl gewonnen worden war. Die Zahlenwerte von beiden sind fast identisch und bestätigen im allgemeinen die früheren Beobachtungen, wenn auch diesmal das Brechungsvermögen ein wenig höher, und das Zerstreuungsvermögen ein wenig niedriger gefunden wurde.

Daß die $E\Sigma$-Werte für das Anfangsglied der Reihe, den Vinyl-acrylsäure-äthylester, beträchtlich niedriger ausgefallen sind, ist auffällig. Es liegt nahe, dies mit der leichteren Veränderlichkeit der Substanz in Zusammenhang zu bringen, denn der Körper polymerisiert sich so leicht, daß es beispielsDoebner[1]) nicht gelang, ihn zu erhalten. Allerdings wurden

[1]) Ber. **35**, 1139 (1902).

Tabelle I.

Ester der Sorbinsäurereihe.

Nr.	Formel	d_4^{20}	n_{He}^{20} [1])	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
1	$CH_2{:}CH.CH{:}CH.CO_2C_2H_5$	0,937	1,477	+2,07	+2,19	+ 81%	+ 92%
2	$CH_3.CH{:}CH.CH{:}CH.CO_2C_2H_5$	0,936	1,496	+2,56	+2,71	+103%	+119%
3	$CH_3.CH{:}CH.CH{:}C(CH_3).CO_2C_2H_5$	0,947	1,498	+1,90	+2,04	+ 99%	+110%
4	$CH_3.CH{:}CH.CH{:}C(C_2H_5).CO_2C_2H_5$	0,931	1,494	+1,95	+2,08	+ 94%	+107%
5	$CH_3.CH{:}C(CH_3).CH{:}CH.CO_2C_2H_5$	0,946	1,499	+2,01	+2,15	+ 96%	+107%
6	$CH_3.C(CH_3){:}CH.C(CH_3){:}CH.CO_2C_2H_5$	0,934	1,488	+1,54	+1,65	+ 76%	+ 84%
7	$CH_3.CH{:}CH.CH{:}C(CO_2H_5).CO_2C_2H_5$	1,045	1,481	+1,04	+1,12	+ 71%	—
8	$CH_3.CH{:}CH.CH{:}CH.CO.Cl$	1,065	1,557	+3,69	+3,97	+182%	—

an Präparaten verschiedener Darstellungen, die zum Teil mehrfach nach wiederholter Rektifikation unter vermindertem Druck untersucht wurden, fast übereinstimmende Werte gefunden, so daß man geneigt sein könnte, sie als die Konstanten der reinen Verbindung anzusehen. Andererseits ist es aber auch möglich, daß bei der gleichartigen Arbeitsweise jedes der untersuchten Präparate ungefähr den gleichen Bruchteil polymerisierter Substanz enthielt. Die Frage nach der Ursache des Unterschiedes in den Exaltationen des Vinylacryl- und des Sorbinsäureesters muß daher vorläufig offen bleiben.

Das Brechungsvermögen der beiden Monomethyl- und des Äthyl-sorbinsäure-äthylesters (Nr. 3—5) steht im richtigen Verhältnis zu dem der Stammsubstanz, denn die „störenden“ Alkyle üben in ihnen eine ungefähr gleich starke depri-

[1]) n_{He} bedeutet den Brechungsindex für gelbes Heliumlicht. Der Ersatz von n_D durch n_{He} und die Berechnung von M_D aus n_{He} werden demnächst an anderer Stelle erörtert werden.

mierende Wirkung aus wie in den analog gebauten Zimtsäureestern. Daß das Zerstreuungsvermögen der Stammsubstanz durch diese Substituenten nur um einen geringfügigen Betrag vermindert wird, entspricht nicht den Beobachtungen in der Zimtsäurereihe; analoge Beobachtungen sind aber in den letzten Jahren bei anderen Körpergruppen so häufig gemacht worden, daß man die Erscheinung kaum noch als auffallend bezeichnen kann.

Ein erwünschtes Ergebnis hat die erneute Untersuchung des β,δ-Dimethyl-sorbinsäure-äthylesters (Nr. 6) erbracht. Nach den neuen Beobachtungen sind die spezifischen Exaltationen rund $2^1/_2$ mal so groß, als sie früher gefunden worden waren, und damit verliert diese Substanz ihre Ausnahmestellung, für die ein Grund nicht ersichtlich war. Offenbar ist das früher untersuchte Präparat, obwohl es nach einer genauen Vorschrift der Literatur[1]) sorgfältig dargestellt worden war, nicht rein gewesen. Ebensowenig konnte der Ester rein erhalten werden, als man versuchte, reine β,δ-Dimethylsorbinsäure in der gewöhnlichen Weise mit Alkohol und Schwefelsäure zu verestern, da die Säure stark zur Lactonbildung neigt. Erst als man den Ester aus dem Silbersalz der Säure mit Jodäthyl herstellte, gewann man ein Präparat, das als rein angesehen werden durfte.

Daß auch die neuen $E\Sigma$-Werte der Verbindung beträchtlich niedriger als die der Monoalkylsorbinsäureester sind, würde man früher unbedenklich als eine Wirkung der „seitlichen" Störung angesehen haben, die durch das zweite Methyl hervorgerufen wird. Inzwischen hat sich aber herausgestellt, daß unter Umständen die Gruppe $(CH_3)_2C=$ einen gerade entgegengesetzten Einfluß ausüben kann, beispielsweise in Verbindungen von der Form $(CH_3)_2C=CR—CO_2R'$. Man kann daher die spektrochemische Wirkung eines seitlich störenden Substituenten nicht schematisch auf Grund der Strukturformel voraussagen, sondern wird sich zuvor bemühen müssen, die Valenzverteilung in den Molekülen dieser Substanzen zu ergründen, die offenbar durch den Zutritt des seitlichen Substituenten in den verschiedenen Systemen in ungleicher Weise verändert wird.

---

[1]) Rupe u. Lotz, Ber. **36**, 15 (1903).

Die spezifische Exaltation im Brechungsvermögen des Crotonyliden-malonsäure-diäthylesters (Nr. 7) ist nach den neuen Bestimmungen nur wenig höher, als sie früher für den Dimethylester gefunden wurde. Da aber der Überschuß im Zerstreuungsvermögen verhältnismäßig hoch ist, verliert die früher ausgesprochene Vermutung, daß die untersuchten Präparate dieser und ähnlicher Substanz möglicherweise partiell polymerisiert gewesen seien, an Wahrscheinlichkeit. Es hat vielmehr den Anschein, daß die umfangreiche Gruppe $-CO_2C_2H_5$ als störender Substituent die Exaltationen in besonderem Maße herabdrückt. Auch bei den Estern der Acrylsäurereihe läßt sich ähnliches, nur in verkleinertem Maßstab, beobachten.

Zusammenfassend kann man sagen, daß bei den besprochenen Estern zwar die Grundregeln der quantitativen Spektrochemie gewahrt sind, daß aber die Verhältnisse flüssiger sind, als bei den Substanzen mit einfachen Konjugationen, und daher Voraussagen über die zahlenmäßige Höhe der spezifischen Exaltationen dieser Verbindungen weniger sicher sind.

Anhangsweise sind in der Tabelle I noch die spezifischen Exaltationen des Sorbinsäure-chlorids beigefügt. Sie übertreffen die der Ester bei weitem, und zwar etwa im gleichen Verhältnis, wie es zwischen den Säurechloriden und Estern in der Gruppe der Acrylsäuren besteht. Da ferner die Acrylsäure-chloride ungefähr gleich hohe Exaltationen wie die zugehörigen freien Säuren besitzen, wird dies vermutlich annähernd auch für die Glieder der Sorbinsäurereihe zutreffen. Experimentell geprüft ist dies noch nicht.

Ester von Cinnamyliden-essigsäuren.

Ersetzt man in der Sorbinsäure das Methyl durch Phenyl, so kommt man zur Cinnamyliden-essigsäure, $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CO_2H$, einer Verbindung mit vier aufeinanderfolgenden konjugierten Doppelbindungen und zweifacher Störung. Der Isopropylester dieser Säure ist bereits früher optisch untersucht und als eine Substanz von sehr hohem Brechungs- und Zerstreuungsvermögen erkannt worden. Außerdem liegen Bestimmungen am Cinnamyliden-malonsäure-diamylester und Cinnamyliden-acetessigsäure-äthylester vor.

Um an einfacherem Material den Einfluß störender Sub-

stituenten in verschiedener Stellung auf derartige gehäufte Konjugationen kennen zu lernen, hat Herr W. Müller die Äthylester der Cinnamyliden-essigsäure und ihrer α-, β- und γ-Monomethylderivate spektrochemisch untersucht; auf das vierte Isomere, das δ-Derivat, mußte leider wegen der schweren Zugänglichkeit verzichtet werden.

Die wichtigsten Konstanten der vier Ester sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle II.

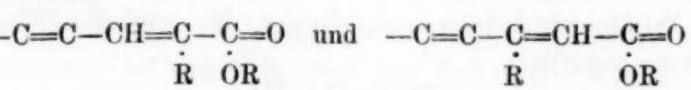
Ester von Cinnamylidenessigsäuren.

Nr.	Formel	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma$
1	$C_6H_5.CH{:}CH.CH{:}CH.CO_2C_2H_5$	1,049	1,623	+4,09	+4,46	+222%	+26
2	$C_6H_5.CH{:}CH.CH{:}C(CH_3).CO_2C_2H_5$	1,041	1,615	+3,62	+3,98	+222%	+26
3	$C_6H_5.CH{:}CH.C(CH_3){:}CH.CO_2C_2H_5$	1,043	1,602	+3,03	+3,30	+171%	+20
4	$C_6H_5\ CH{:}C(CH_3).CH{:}CH.CO_2C_2H_5$	1,038	1,601	+3,10	+3,38	+171%	+20

Vergleicht man die spezifischen Exaltationen des Cinnamyliden-essigsäureesters mit denen des Sorbinsäureesters, so sieht man, daß die Vermehrung des konjugierten Systems um ein Glied trotz der gleichzeitigen weiteren Störung ein sehr starkes Anwachsen der Exaltationen zur Folge hat, denn die bereits recht hohen Überschüsse sind im Brechungsvermögen auf gut das $1^1/_2$ fache und im Zerstreuungsvermögen auf über das Doppelte gestiegen.

Was die Wirkung des „störenden" Methyls betrifft, so macht sich ein Einfluß von dessen Stellung bemerkbar. Ein α-ständiges Methyl läßt die spezifische Dispersion der Stammsubstanz gänzlich unverändert und setzt auch das Drehungsvermögen nur wenig herab. In β-Stellung ist die Wirkung kräftiger, denn die Überschüsse sowohl im Brechungs- wie im Zerstreuungsvermögen werden auf etwa drei Viertel ihres ursprünglichen Betrages herabgedrückt. Ein weiteres Hinausrücken des Methyls in die γ-Stellung ändert nichts mehr, denn die spektrochemischen Konstanten des β- und γ-Derivates sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich.

Da auch in der Gruppe der Zimtsäureester α-ständiges Methyl schwächer deprimierend wirkt als β-ständiges, könnte man vermuten, daß dies ein allgemeiner Unterschied zwischen den Systemen



sei; dem widerspricht aber die Tatsache, daß bei den Estern der methylierten Sorbinsäuren Methyl in α-Stellung eher stärker stört als in γ-Stellung, vom β-ständigen Methyl also auch keine kräftigere Wirkung zu erwarten ist.

Man erhält also auch hier wieder den Eindruck, daß die Verhältnisse bei diesen mehrfach ungesättigten Verbindungen weit verwickelter sind als bei Olefinderivaten und ähnlichen Substanzen. Verstärkt wird dieser Eindruck besonders dadurch, daß, wie eben erwähnt, α-ständiges Methyl ohne jeden Einfluß auf die Dispersion der Stammsubstanz ist, während der gleiche Substituent in anderen Stellungen eine gar nicht unbedeutende Wirkung auszuüben vermag. Hier sind vorläufig keine gesetzmäßigen Zusammenhänge erkennbar, denen sich diese Einzelfälle unterordnen, und man kann daher noch nichts über die Gründe dieser zum Teil recht auffallenden Erscheinungen aussagen.

Brühl[1]) hat bekanntlich gezeigt, daß raumisomere Verbindungen teils „isospektrisch", teils „heterospektrisch" sind. Auch die beiden stereoisomeren Formen der Cinnamylidenessigsäure hat Brühl untersucht und gefunden, daß diese Säure zur zweiten Klasse gehört. Diese Versuche wurden in Lösungen angestellt, und je nach der Art des angewandten Lösungsmittels ergaben sich ungleich große Differenzen für die Molrefraktionen der beiden Modifikationen, denn die Überschüsse für die stabile Form gegenüber der allo-Säure schwankten beispielsweise für M_D zwischen 1,04 und 1,65 und für $M_\gamma - M_\alpha$ zwischen 0,90 und 0,52, d. h. um verhältnismäßig recht hohe Beträge.

Um die mit dem Arbeiten in Lösungen verbundenen Unsicherheiten auszuschalten, war es wünschenswert, die Brühlschen Versuche durch die Untersuchung raumisomerer Derivate

[1]) Z. f. physik. Chem. 21, 385 (1896).

der Cinnamyliden-essigsäure in homogenem Zustand zu ergänzen. Herr W. Müller hat daher neben dem Äthylester der stabilen Säure auch den Ester der allo-Säure dargestellt und die Konstanten dieser Substanzen bestimmt. Die gefundenen Werte sind hier mit denen der stabilen Verbindung zusammengestellt.

Tabelle III.

Raumisomere Cinnamyliden-essigsäure-äthylester.

Formel	d_4^{20}	n_{He}^{20}	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
$C_6H_5-CH=CH-C-H$ $\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | $ $\quad\quad\quad\quad\quad\quad H-C-CO_2C_2H_5$	1,049	1,623	67,19	68,38	4,48	8,11
$H-C-CH=CH-C_6H_5$ $\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | $ $H-C-CO_2C_2H_5$	1,044	1,618	66,68	67,83	4,43	8,03

Die vorstehenden Zahlen bestätigen die Brühlschen Beobachtungen an den freien Säuren und zugleich die allgemeine Regel, wonach stabile Formen höheres Brechungs- und Zerstreuungsvermögen besitzen, jedoch sind die Unterschiede bei diesen Estern verhältnismäßig recht gering.

Verschiedene Ester.

Es ist bereits früher[1]) darauf hingewiesen worden, daß die Ester vom Typus

$$O=\underset{\underset{OR}{\cdot}}{C}-C=C-\underset{\underset{OR}{\cdot}}{C}=O$$

überraschend niedrige Exaltationen besitzen, denn im Mittel gelten für die Ester von Fumar- und Maleinsäuren etwa folgende Werte:

	$E\Sigma_{Refr.}$	$E\Sigma_{Disp.}$
Fumarsäurereihe	+0,55	+26 %
Maleinsäurereihe	+0,30	+13 %

Dagegen wurde bei den ähnlich gebauten α- oder γ-alkylierten Sorbinsäureestern mit der Atomgruppierung

$$-C=C-C=\underset{\underset{R}{\cdot}}{C}-\underset{\underset{OR}{\cdot}}{C}=O \quad \text{und} \quad -C=\underset{\underset{R}{\cdot}}{C}-C=C-\underset{\underset{OR}{\cdot}}{C}=O$$

im Mittel $E\Sigma_{Refr.} = +2{,}0$ und $E\Sigma_{Disp.} = +100\,\%$ — abgerundet — gefunden.

[1]) Auwers u. Eisenlohr, a. a. O., S. 115.

Um festzustellen, ob es sich um eine Besonderheit handelt, die auf die Gruppe der Fumar- und Maleinsäurederivate beschränkt sei, oder ob jene niedrigen Exaltationen allgemein dann auftreten, wenn zwei Carbonylgruppen mit einer mittelständigen Äthylendoppelbindung zu einer gehäuften Konjugation zusammentreten, untersuchte man den β-Acetyl-acrylsäureäthylester. Folgende spezifische Exaltationen wurden gefunden:

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
$O{=}C(CH_3){-}CH{=}CH{-}C(OC_2H_5){=}O$	+0,87	+0,90	+33 %	+39 %

Wie man sieht, stehen diese Zahlen im besten Einklang mit den Beobachtungen an den Fumarsäureestern, denn das leichte Ansteigen der Exaltationen ist dadurch bedingt, daß eine der beiden Äthoxylgruppen durch ein Methyl, also einen Substituenten von geringerer störender Kraft, ersetzt ist. Die oben gestellte Frage ist damit entschieden, wenn auch freilich zur völligen Sicherheit weitere Beispiele erwünscht wären. Insbesondere würde es von Interesse sein, einen Ester der Fumar-aldehydsäure oder die freie Säure selber kennen zu lernen; daß die bekannte „Malein-aldehydsäure" in Wirklichkeit ein ungesättigtes Oxylacton ist, wurde kürzlich an anderer Stelle[1]) gezeigt.

Schließlich war noch zu prüfen, wie sich das spektrochemische Verhalten gestaltet, wenn in die oben besprochene Atomgruppierung noch eine olefinische Doppelbindung eingeschoben wird, also das System O=C—C=C—C=C—C=O entsteht. Als Vertreter von Körpern mit einer derartigen Kette wurden der Muconsäure-diäthylester, sowie der Dimethyl- und der Diäthylester der Isoprendicarbonsäure untersucht. Die erste Verbindung stellte man nach den Vorschriften der Literatur, ausgehend von der Schleimsäure, dar; die beiden anderen Ester wurden aus dem Silbersalz der Isoprendicarbonsäure gewonnen.[1]) Für gütige Überlassung einer größeren Menge reiner Isoprensäure sage ich Herrn H. Pauly wärmsten Dank.

Pauly und Will[2]) haben beobachtet, daß der Isoprendicarbonsäure-dimethylester bei wochenlangem Aufbe-

[1]) Auwers u. Wissebach, Ber. **56**, 734 (1923).
[2]) Ann. Chem. **416**, 9 (1918).

wahren sich verflüssige und dann allmählich zu einer zähen, gummiartigen Masse erstarre. Bei diesem Prozeß hat vermutlich das Licht mitgespielt, denn das Präparat war, wie mir Herr Pauly mitteilte, nachmittags zeitweise den direkten Sonnenstrahlen ausgesetzt. Präparate des Methyl- und des Äthylesters, die im hiesigen Laboratorium eingeschmolzen im diffusen Tageslicht aufbewahrt wurden, waren nach einem Jahr noch unverändert. Die Haltbarkeit dieser mehrfach ungesättigten Verbindungen ist also unter diesen Bedingungen recht groß.

Die spezifischen Exaltationen der drei Ester folgen hier.

Tabelle IV.

Mucon- und Isoprendicarbonsäure-ester.

Formel	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta-\Sigma_a$	$E\Sigma_\gamma-\Sigma_a$
$O{=}\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}}{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}}{=}O$	+2,49	+2,64	+117 %	+128 %
$O{=}\underset{\displaystyle OCH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}{-}CH{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}{-}CH{=}CH{-}\underset{\displaystyle OCH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}{=}O$	+1,87	+2,00	+105 %	+118 %
$O{=}\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}}{-}CH{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}{-}CH{=}CH{-}\underset{\displaystyle OCH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}{=}O$	+1,64	+1,76	+ 96 %	+107 %

Ein Vergleich des Muconsäureesters mit den Methylcinnamyliden-essigsäureestern zeigt, daß zwar wiederum der Ersatz einer Äthylendoppelbindung durch eine Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff die Exaltationen abgeschwächt hat, jedoch nicht in dem auffallenden Maße wie bei den Fumarsäureestern. Der Muconsäureester nimmt eine mittlere Stellung zwischen den genannten Substanzen ein. Daß er mit seinem viergliederigen, zweifach gestörten System hinsichtlich der Höhe der Exaltationen ungefähr auf gleicher Stufe mit dem Sorbinsäureester steht, der eine dreigliederige, einfach gestörte Konjugation enthält, ist mit anderen Beobachtungen im Einklang. Auch die störende Wirkung von Substituenten, wie sie in den Exaltationen der Isoprendicarbonsäureester zutage tritt, entspricht ungefähr dem Üblichen.

Durch die zwischengeschobene Äthylengruppe ist somit das optisch anormale System O=C—C=C—C=O in ein System verwandelt worden, das in seinem spektrochemischen Charakter sich anderen Konjugationen besser anschließt.

Experimenteller Teil.

I. Heptatrien-(1,3,5), $CH_3.CH:CH.CH:CH.CH:CH_2$.

Nach Versuchen von **H. Westermann.**

Bei der Darstellung des als Ausgangsmaterial dienenden Allyl-propenyl-carbinols, $CH_2:CH.CH_2.CH(OH).CH:CH.CH_3$, aus Crotonaldehyd, Allylbromid und Zinkwolle hielt man sich streng an die genaue Vorschrift von Enklaar.[1]) Der Siedepunkt des Präparates lag unter 15 mm Druck bei 61—62°; Enklaar fand Siedep.$_{24}$ = 68—69°.

$d_4^{20,0} = 0{,}8612$; Enklaar: $d_4^{14,8} = 0{,}8668$; daraus $d_4^{20} = 0{,}863$. — $n_\alpha = 1{,}45089$, $n_{He} = 1{,}45414$, $n_\beta = 1{,}46191$, $n_\gamma = 1{,}46840$ bei 20,0°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_7H_{12}O'F_2$ (112,10)	34,89	35,12	0,73	1,16
Gef.	35,04	36,26	0,74	1,17
E M	+0,15	+0,14	+0,01	+0,01
E Σ	+0,13	+0,12	+1 %	+1 %

Zur Abspaltung von Wasser erhitzte man ein Gemisch des Carbinols mit der dreifachen Menge Kaliumbisulfat im Wasserstoffstrom so hoch, daß das entstehende Heptatrien abdestillieren konnte. Wegen seiner großen Neigung, Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen, wurde der Körper im Kohlensäurestrom rektifiziert und stets unter Kohlensäure aufbewahrt.

Die farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit siedete unter gewöhnlichem Druck bei 113—114°; Enklaar[2]) gibt 112° an.

$d_4^{19,8} = 0{,}7636$. — $d_4^{20} = 0{,}764$. — $n_\alpha = 1{,}50786$, $n_{He} = 1{,}51604$, $n_\beta = 1{,}53754$, $n_\gamma = 1{,}55742$ bei 19,8°. — $n_{He}^{20} = 1{,}5160$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_7H_{10}F_3$ (94,08)	32,87	33,12	0,82	1,29
Gef.	36,72	37,22	1,79	2,97
E M	+3,85	+4,10	+0,07	+1,68
E Σ	+4,09	+4,36	+118 %	+130 %

[1]) Ber. **49**, 211 (1916).
[2]) Chem. Weekbl. **10**, 62 (1913).

II. Ester der Sorbinsäurereihe.

Nach Versuchen von **J. Heyna.**

β-Vinyl-acrylsäure-äthylester,

$CH_2:CH.CH:CH.CO_2C_2H_5$.

Zur Darstellung dieses noch nicht beschriebenen Esters verwandelte man reine Vinyl-acrylsäure über das Ammoniumsalz in das Silbersalz und digerierte dieses in ätherischer Aufschlämmung mit etwas weniger als der theoretisch erforderlichen Menge Jodäthyl. Aus dem Filtrat vom Jodsilber verjagte man den Äther durch einen Strom von Wasserstoff und rektifizierte den Ester im Vakuum.

Die Verbindung ist ein wasserhelles, angenehm riechendes Öl, das sich leicht polymerisiert.

0,0949 g gaben 0,2311 g CO_2 und 0,0692 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_{10}O_2$:		Gefunden:
C	66,6	66,4 %
H	8,0	8,2 „ .

Es wurden zwei Präparate untersucht, beide sofort nach der Darstellung. Von dem ersten wurde nach erneuter Rektifikation im Vakuum noch eine Reihe von Kontrollbestimmungen ausgeführt.

Ia. $Sdp._{31} = 70—71^0$. — $d_4^{23,3} = 0,9348$; daraus $d_4^{22,9} = 0,9351$. — $d_4^{20} = 0,938$. — $n_\alpha = 1,46948$, $n_{He} = 1,47504$, $n_\beta = 1,48928$, $n_\gamma = 1,50252$ bei $22,9^0$. — $n_{He}^{20} = 1,4764$.

Ib. $Sdp._{18} = 59,9^0$. — $d_4^{24,9} = 0,9334$. — $d_4^{20} = 0,938$. — $n_\alpha = 1,46945$, $n_{He} = 1,47490$, $n_\beta = 1,48902$ bei $24,9^0$. — $n_{He}^{20} = 1,4771$.

II. $Sdp._{13} = 57,2—57,5^0$. — $d_4^{17,5} = 0,9382$. — $d_4^{20} = 0,936$. — $n_\alpha = 1,47196$, $n_{He} = 1,47796$, $n_\beta = 1,49206$, $n_\gamma = 1,50554$ bei $17,5^0$. — $n_{He}^{20} = 1,4768$.[1])

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_7H_{10}O{\cdot}O''\overline{\vert}_2$ (126,08)		35,01	35,25	0,75	1,18
Gef.	I	37,59	37,96	1,36	2,25
	II	37,65	38,02	1,35	—
	III	37,63	38,04	1,36	2,27
E M (Mittel)		+2,61	+2,76	+0,61	+1,08
E Σ „		+2,07	+2,19	+81 %	+92 %

[1]) Dieses Präparat wurde von Herrn H. Wissebach dargestellt und untersucht.

Sorbinsäure-äthylester,
$CH_3.CH{:}CH.CH{:}CH.CO_2C_2H_5$.

Das erste der beiden untersuchten Präparate wurde aus Sorbinsäure, absolutem Alkohol und Schwefelsäure dargestellt, das zweite aus dem Silbersalz und Jodäthyl.

I. $Sdp._{15} = 81°$. — $d_4^{15,25} = 0{,}9405$. — $d_4^{20} = 0{,}936$. — $n_\alpha = 1{,}49149$, $n_{He} = 1{,}49775$, $n_\beta = 1{,}51395$ bei 15,25°. — $n_{He}^{20} = 1{,}4956$.

II. $Sdp._{12} = 76{,}5°$. — $d_4^{14,85} = 0{,}9408$. — $d_4^{20} = 0{,}936$. — $n_\alpha = 1{,}49201$, $n_{He} = 1{,}49832$, $n_\beta = 1{,}51469$, $n_\gamma = 1{,}53085$ bei 14,85°. — $n_{He}^{20} = 1{,}4960$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{12}O{\cdot}O''{\urcorner}_2$ (140,10)		39,61	39,86	0,82	1,30
Gef.	I	43,18	43,65	1,66	—
	II	43,21	43,67	1,67	2,85
E M (Mittel)		+3,59	+3,80	+0,85	+1,55
E Σ	„	+2,56	+2,71	+103 %	+119 %

α-Methyl-sorbinsäure-äthylester,
$CH_3.CH{:}CH.CH{:}C(CH_3).CO_2C_2H_5$.

Das Präparat war aus der Säure mit Methylalkohol und Schwefelsäure dargestellt.

$d_4^{16,5} = 0{,}9501$. — $d_4^{20} = 0{,}947$. — $n_\alpha = 1{,}49306$, $n_{He} = 1{,}49907$, $n_\beta = 1{,}51492$, $n_\gamma = 1{,}52998$ bei 16,5°. — $n_{He}^{20} = 1{,}4976$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{14}O{\cdot}O''{\urcorner}_2$ (154,11)	44,21	44,48	0,89	1,41
Gef.	47,14	47,63	1,77	2,96
E M	+2,93	+3,15	+0,86	+1,55
E Σ	+1,90	+2,04	+99 %	+110 %

α-Äthyl-sorbinsäure-äthylester,
$CH_3.CH{:}CH.CH{:}C(C_2H_5).CO_2C_2H_5$.

Wurde in entsprechender Weise hergestellt.

$d_4^{15,3} = 0{,}9345$. — $d_4^{20} = 0{,}931$ — $n_\alpha = 1{,}49076$, $n_{He} = 1{,}49653$, $n_\beta = 1{,}51162$, $n_\gamma = 1{,}52605$ bei 15,3°. — $n_{He}^{20} = 1{,}4944$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{16}O{\cdot}O''{\urcorner}_2$ (168,13)	48,81	49,10	0,96	1,52
Gef.	52,09	52,60	1,86	3,14
E M	+3,28	+3,50	+0,90	+1,62
E Σ	+1,95	+2,08	+94 %	+107 %

γ-Methyl-sorbinsäure-äthylester,

$$CH_3.CH{:}C(CH_3).CH{:}CH.CO_2C_2H_5.$$

Wurde gleichfalls in entsprechender Weise gewonnen.

$d_4^{15,6} = 0{,}9499$. — $d_4^{20} = 0{,}946$. — $n_\alpha = 1{,}49484$, $n_{He} = 1{,}50087$, $n_\beta = 1{,}51642$, $n_\gamma = 1{,}53138$ bei 15,6°. — $n_{He}^{20} = 1{,}4989$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{14}O^{\cdot}O''_2$ (154,11)	44,21	44,48	0,89	1,41
Gef.	47,30	47,79	1,74	2,92
E M	+3,09	+3,31	+0,85	+1,51
E Σ	+2,01	+2,15	+96 %	+107 %

β,δ-Dimethyl-sorbinsäure-äthylester,

$$CH_3.C(CH_3){:}CH.C(CH_3){:}CH.CO_2C_2H_5.$$

Wurde aus dem Silbersalz und Jodäthyl dargestellt.

$d_4^{18,5} = 0{,}9343$. — $d_4^{20} = 0{,}933$. — $n_\alpha = 1{,}48301$, $n_{He} = 1{,}48823$, $n_\beta = 1{,}50175$, $n_\gamma = 1{,}51447$ bei 18,5°. — $n_{He}^{20} = 1{,}4876$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{16}O^{\cdot}O''_2$ (168,13)	48,81	49,10	0,96	1,53
Gef.	51,40	51,87	1,69	2,82
E M	+2,59	+2,77	+0,73	+1,29
E Σ	+1,54	+1,65	+76 %	+84 %

Crotonyliden-malonsäure-diäthylester,

$$CH_3.CH{:}CH.CH{:}C(CO_2C_2H_5).CO_2C_2H_5.$$

Dargestellt aus Crotonaldehyd und Malonester. Das Präparat wurde nach der Rektifikation optisch untersucht, dann nochmals destilliert und abermals untersucht.

Ia. $Sdp._{15} = 149°$. — $d_4^{14,3} = 1{,}0508$. — $d_4^{20} = 1{,}045$. — $n_\alpha = 1{,}47867$, $n_{He} = 1{,}48353$, $n_\beta = 1{,}49629$ bei 14,3°. — $n_{He}^{20} = 1{,}4809$.

Ib. $Sdp._{15} = 149°$. — $d_4^{16,7} = 1{,}0483$. — $d_4^{20} = 1{,}045$. — $n_\alpha = 1{,}47803$, $n_{He} = 1{,}48291$, $n_\beta = 1{,}49570$ bei 16,7°. — $n_{He}^{20} = 1{,}4814$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{16}O_2^{\cdot}O''_2$ (212,13)		55,05	55,37	1,05
Gef.	I	57,21	57,71	1,79
	II	57,28	57,78	1,80
E M (Mittel)		+2,20	+2,38	+0,75
E Σ	„	+1,04	+1,12	+71 %

Sorbinsäure-chlorid,

$CH_3.CH:CH.CH:CH.CO.Cl.$

Das Präparat wurde nach der Vorschrift von Doebner und Wolff[1]) aus Sorbinsäure und Phosphorpentachlorid gewonnen.

$d_4^{18,75} = 1,0666$. — $d_4^{20} = 1,065$. — $n_\alpha = 1,54707$, $n_{He} = 1,55710$, $n_\beta = 1,58453$ bei 18,75°. — $n_{He}^{20} = 1,5566$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_6H_7O''Cl^{Ac}\vdash_2$ (130,51)	33,99	34,22	0,77
Gef.	38,81	39,40	2,17
E M	+4,82	+5,18	+1,40
E Σ	+3,69	+3,97	+182 %

III. Ester von Cinnamyliden-essigsäuren.

Nach Versuchen von **W. Müller.**

Die stabile und labile Cinnamyliden-essigsäure wurden nach bekannten Methoden dargestellt und sorgfältig gereinigt.

Äthylester der stabilen Cinnamyliden-essigsäure,

$$C_6H_5.CH{=}CH{-}\underset{\underset{H{-}C{-}CO_2C_2H_5}{\|}}{C}{-}H$$

Vorländer[2]) beschreibt diese Verbindung als ein zähflüssiges, gelbes Öl, das nicht zum Krystallisieren zu bringen war und sich bei der Destillation im Vakuum zersetzte. Nach folgender Arbeitsweise haben wir den Ester fest erhalten:

Reinste stabile Cinnamyliden-essigsäure (5 g) wurde 6 Stdn. mit absolutem Alkohol (50 g) und konzentrierter Schwefelsäure (5 g) gekocht. Man destillierte darauf den größten Teil des Alkohols ab, goß den Rückstand in verdünnte Sodalösung, nahm das abgeschiedene Öl in Äther auf und schüttelte diese Lösung nach dem Trocknen über Chlorcalcium zur Entfärbung mit einer reichlichen Menge Tierkohle. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieb der Ester als farbloses, dickflüssiges Öl, das beim Aufgießen auf Eis zu großen, durchsichtigen Krystallen erstarrte. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 25—26°.

---

[1]) Ann. Chem. **367**, 36 (1903).

[2]) Ann. Chem. **345**, 213 (1906).

0,1290 g gaben 0,3647 g CO_2 und 0,0843 g H_2O.

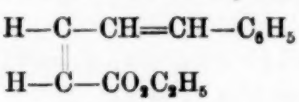
Berechnet für $C_{13}H_{14}O_2$:		Gefunden:
C	77,2	77,1 %
H	7,0	7,3 „ .

I. $d_4^{21,6} = 1,0299$; daraus $d_4^{22,2} = 1,0294$. — $d_4^{20} = 1,049$. — $n_\alpha = 1,60039$, $n_{He} = 1,61348$, $n_\beta = 1,65080$, $n_\gamma = 1,69311$ bei 42,2°. — $n_{He}^{20} = 1,6233$.

II. $d_4^{36,5} = 1,0336$. — $d_4^{20} = 1,048$. — $n_\alpha = 1,60317$, $n_{He} = 1,61636$, $n_\beta = 1,65395$ bei 36,5°. — $n_{He}^{20} = 1,6236$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{13}H_{14}O^{\cdot}O''F_5$ (202,11)		58,92	59,35	1,40	2,24
Gef.	I	67,20	68,40	4,48	8,11
	II	67,18	68,36	4,48	—
E M (Mittel)		+8,27	+9,03	+3,08	+5,87
E Σ „		+4,09	+4,46	+222 %	+262 %

Äthylester der *allo*-Cinnamyliden-essigsäure,



Die Substanz wurde aus 4 g reiner, nach der Vorschrift von Liebermann[1]) gewonnener *allo*-Säure in genau derselben Weise dargestellt wie die isomere Verbindung.

Der Ester ist ein farbloses, ziemlich leicht bewegliches Öl, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Bei dem Versuch, es unter 10 mm Druck zu destillieren, zersetzte es sich.

0,1144 g gaben 0,3229 g CO_2 und 0,0748 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{14}O_2$:		Gefunden:
C	77,2	77,0 %
H	7,0	7,3 „ .

I. $d_4^{16,8} = 1,0473$. — $d_4^{20} = 1,044$. — $n_\alpha = 1,60645$, $n_{He} = 1,61950$ $n_\beta = 1,65722$, $n_\gamma = 1,70002$ bei 16,8°. — $n_{He}^{20} = 1,6181$.

II. $d_4^{18,5} = 1,0445$. — $d_4^{20} = 1,043$. — $n_\alpha = 1,60619$, $n_{He} = 1,61925$, $n_\beta = 1,65711$, $n_\gamma = 1,70021$ bei 18,5°. — $n_{He}^{20} = 1,6186$.

[1]) Ber. 28, 1441 (1895).

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{13}H_{14}O{\cdot}O''{\rceil}_5$ (202,11)		58,92	59,35	1,40	2,24
Gef.	I	66,60	67,75	4,41	7,99
	II	66,75	67,91	4,44	8,06
E M (Mittel)		+7,76	+8,48	+3,03	+5,79
E Σ	„	+3,84	+4,19	+216 %	+258 %

Äthylester der α-Methyl-cinnamyliden-essigsäure,

$$C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CH{=}C(CH_3){-}CO_2C_2H_5.$$

Die Säure stellte man nach den Angaben von Baidakowski[1]) aus Zimtaldehyd, α-Brompropionsäureester und Zink dar. Die Veresterung geschah in der oben beschriebenen Weise. Da der ölige Ester weder erstarrte, noch destillierbar war, leitete man im Vakuum längere Zeit einen Strom trockener Luft durch das Präparat, um die letzten Reste von Feuchtigkeit und Äther zu entfernen, und untersuchte die Substanz in diesem Zustand.

0,1215 g gaben 0,3452 g CO_2 und 0,0818 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{16}O_2$:		Gefunden:
C	77,7	77,5 %
H	7,5	7,5 „ .

I. $d_4^{22,0} = 1{,}0391$. — $d_4^{20} = 1{,}041$. — $n_\alpha = 1{,}60324$, $n_{He} = 1{,}61641$, $n_\beta = 1{,}65401$ bei 22,0°. — $n_{He}^{20} = 1{,}6155$.

II. $d_4^{18,7} = 1{,}0421$. — $d_4^{20} = 1{,}041$. — $n_\alpha = 1{,}60262$, $n_{He} = 1{,}61553$, $n_\beta = 1{,}65283$, $n_\gamma = 1{,}69588$ bei 18,7°. — $n_{He}^{20} = 1{,}6150$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{14}H_{16}O{\cdot}O''{\rceil}_5$ (216,13)		63,52	63,97	1,47	2,35
Gef.	I	71,47	72,72	4,77	—
	II	71,20	72,43	4,71	8,59
E M (Mittel)		+7,82	+8,61	+3,27	+6,24
E Σ	„	+3,62	+3,98	+222 %	+266 %

Äthylester der β-Methyl-cinnamyliden-essigsäure,

$$C_6H_5.CH{:}CH.C(CH_3){:}CH.CO_2C_2H_5.$$

Die freie Säure wurde nach der Vorschrift von Kohler[2]) aus Benzalaceton und Bromessigsäureester und Kochen des

[1]) Chem. Zentralbl. **1906**, I, 349.
[2]) Amer. chem. Journ. **43**, 485 ff. (1910).

entstandenen Oxysäureesters mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen. Den Schmelzpunkt fanden wir ein wenig höher als Kohler, nämlich bei 156—157°, statt bei 153°. Das Präparat war dreimal aus Eisessig umkrystallisiert worden.

0,1144 g gaben 0,3210 g CO_2 und 0,0690 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_2$:		Gefunden:
C	76,6	76,5 %
H	6,4	6,7 „ .

Der in der üblichen Weise dargestellte Äthylester war ein mäßig schwer bewegliches Öl, das nicht erstarrte und nicht destilliert werden konnte.

0,1304 g gaben 0,3705 g CO_2 und 0,0887 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{16}O_2$:		Gefunden:
C	77,7	77,5 %
H	7,5	7,6 „ .

I. $d_4^{25,1} = 1,0384$. — $d_4^{20} = 1,043$. — $n_\alpha = 1,58849$, $n_{He} = 1,59936$, $n_\beta = 1,63013$, $n_\gamma = 1,66379$ bei 25,1°. — $n_{He}^{20} = 1,6017$.

II. $d_4^{18,2} = 1,0434$. — $d_4^{20} = 1,042$. — $n_\alpha = 1,59122$, $n_{He} = 1,60220$, $n_\beta = 1,63313$ bei 18,2°. — $n_{He}^{20} = 1,6014$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{14}H_{16}O{\cdot}O''\sqsubset_5$ (216,13)		63,52	63,97	1,47	2,35
Gef.	I	70,09	71,14	3,98	7,09
	II	70,02	71,07	3,97	—
E M (Mittel)		+6,54	+7,14	+2,51	+4,74
E Σ „		+3,03	+3,30	+171 %	+202 %

γ-Methyl-cinnamyliden-essigsäure,

$C_6H_5.CH{:}C(CH_3).CH{:}CH.CO_2H$.

Diese noch nicht bekannte Säure stellten wir zuerst nach dem Doebnerschen Verfahren dar. Eine Mischung von 10 g α-Methyl-zimtaldehyd, 12 g Malonsäure und 8 g Pyridin erhitzte man etwa 4 Stunden im Kochsalzbad, bis die Entwicklung von Kohlendioxyd aufgehört hatte. Dann goß man das noch heiße Reaktionsprodukt in 200 ccm eiskalte verdünnte Schwefelsäure, nahm das ausgeschiedene Öl in Äther auf, entzog der Lösung die Säure durch Soda, fällte durch Salzsäure und krystallisierte die Verbindung schließlich zweimal aus starker Essigsäure um.

Die Ausbeute betrug nur 3 g; 5 g Methyl-zimtaldehyd wurden zurückgewonnen.

Die Säure bildet kurze, dicke Prismen und schmilzt bei 108—110°.

0,1222 g gaben 0,3433 g CO_2 und 0,0675 g H_2O.
0,1171 g verbrauchten 6,15 ccm n/10-NaOH.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_2$:		Gefunden:
C	76,6	76,6 %
H	6,4	6,2 „
Mol.-Gew.	188	190 .

In bedeutend besserer Ausbeute erhält man die Säure, wenn man die Reformatskysche Methode zur Darstellung von Oxysäuren und ungesättigten Säuren benutzt.

Man gibt 9 g α-Methyl-zimtaldehyd, 10,5 g Bromessigester und 3,9 g gereinigte Zinkspäne mit 50 ccm trockenem, thiophenfreiem Benzol zusammen und erhitzt rasch bis zum beginnenden Sieden. Die Reaktion setzt dann ein und hält die Flüssigkeit ohne äußere Wärmezufuhr in so lebhaftem Sieden, daß man unter Umständen etwas kühlen muß. Wenn nach etwa 10 Minuten das meiste Zink in Lösung gegangen ist, kocht man noch etwa $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad, verdünnt darauf mit Benzol auf etwa das 3 fache Volumen, schüttelt das Ganze mit stark verdünnter Salzsäure durch, trocknet die benzolische Schicht über Natriumsulfat und destilliert das Benzol ab. Den in einer Menge von 12—12,5 g zurückgebliebenen rohen Äthylester der 3-Methyl-2-oxy-1,2-dihydro-cinnamylidenessigsäure kocht man entweder 8 Stunden mit Salzsäure 1:1 oder erhitzt ihn — vorteilhafter — mit dem gleichen Gewicht entwässerter Oxalsäure $^1/_2$ Stunde auf 120°. Nach der üblichen Aufarbeitung kocht man den Ester der ungesättigten Säure — 10—11 g — $1^1/_2$ Stunden mit 8 ccm 20 prozentiger Natronlauge, fällt die Säure aus und reinigt sie wie oben. Die Ausbeute an reiner Säure beträgt 8—9 g.

Der Äthylester wird mit Hilfe von Alkohol und Schwefelsäure gewonnen. Auch diese Substanz ist ein farbloses Öl, das sich nicht destillieren läßt, und durch Durchsaugen von Luft im Vakuum bei 100° gereinigt und getrocknet wird.

0,1008 g gaben 0,2864 g CO_2 und 0,0688 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{16}O_2$:		Gefunden:
C	77,7	77,5 %
H	7,5	7,6 „ .

I. $d_4^{20,3} = 1{,}0387$. — $d_4^{t^0} = 1{,}039$. — $n_\alpha = 1{,}59010$, $n_{He} = 1{,}60100$, $n_\beta = 1{,}63176$, $n_\gamma = 1{,}66551$ bei 20,3°. — $n_{He}^{20} = 1{,}6012$.

II. $d_4^{18,4} = 1{,}0389$. — $d_4^{20} = 1{,}037$. — $n_\alpha = 1{,}58994$, $n_{He} = 1{,}60102$, $n_\beta = 1{,}63170$, $n_\gamma = 1{,}66501$ bei 18,4°. — $n_{He}^{20} = 1{,}6003$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{14}H_{16}O^{\cdot}O''\urcorner_5$ (216,13)		63,52	63,97	1,47	2,35
Gef.	I	70,23	71,28	3,97	7,09
	II	70,20	71,27	3,98	7,06
E M (Mittel)		+6,70	+7,31	+2,51	+4,73
E Σ	„	+3,10	+3,38	+171 %	+201 %

IV. Verschiedene Ester.

β-Acetyl-acrylsäure-äthylester, $CH_3.CO.CH{:}CH.CO_2C_2H_5$.

Die Säure wurde nach der Vorschrift von Wolff[1]) aus β-Brom-lävulinsäure und Soda bereitet und ihr Silbersalz durch Jodäthyl in den Ester verwandelt.

$d_4^{18,1} = 1{,}0387$. — $d_4^{20} = 1{,}037$. — $n_\alpha = 1{,}44987$, $n_{He} = 1{,}45346$, $n_\beta = 1{,}46250$, $n_\gamma = 1{,}47081$ bei 18,1°. — $n_{He}^{20} = 1{,}4526$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_7H_{10}O^{\cdot}O_2''\urcorner$ (142,08)	35,52	35,72	0,67	1,06
Gef.	36,75	37,00	0,89	1,47
E M	+1,23	+1,28	+0,22	+0,41
E Σ	+0,87	+0,90	+33 %	+39 %

Muconsäure-diäthylester, $CO_2C_2H_5.CH{:}CH.CH{:}CH.CO_2C_2H_5$.

Reine Muconsäure[2]) — aus β,β′-Dibrom-adipinsäure — wurde durch Erwärmen mit absolutem Alkohol und Schwefelsäure in den Diäthylester verwandelt. Das Präparat zeigte den von Ruhemann und Blackman[3]) angegebenen Schmelzpunkt 63—64°.

---

[1]) Ann. Chem. **264**, 234 (1891).

[2]) Das Präparat wurde von Frl. Dr. Lechner dargestellt.

[3]) Journ. Chem. Soc. **57**, 374 (1890).

$d_4^{98,8} = 0{,}9832$; daraus $d_4^{99,1} = 0{,}9829$. — $n_\alpha = 1{,}46178$, $n_{He} = 1{,}46755$, $n_\beta = 1{,}48259$, $n_\gamma = 1{,}49695$ bei 99,1°. [1])

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{14}O_2^{\cdot}O_2''\urcorner_2$ (198,11)	50,45	50,75	0,98	1,57
Gef.	55,39	55,98	2,13	3,58
E M	+4,94	+5,23	+1,15	+2,01
E Σ	+2,49	+2,64	+117 %	+128 %

Isoprendicarbonsäure-dimethylester, $CO_2C_2H_5.CH{:}C(CH_3).CH{:}CH.CO_2CH_3$.

Das aus dem Silbersalz der Säure mit Jodmethyl dargestellte Präparat entsprach der Beschreibung, die Pauly und Will[2]) von den Estern geben; insbesondere schmolz es bei 38—39°. Als Siedepunkte wurden beobachtet: $Sdp._{13}$ = 144—146° und $Sdp._{19}$ = 152—153°; Pauly und Will fanden $Sdp._{16}$ = 142—143°; Stephen und Weizmann[3]), die den Körper nur als Öl erhielten, geben $Sdp._9$ = 145° an.

Es wurden zwei Präparate untersucht.

I. $d_4^{34,8} = 1{,}1006$; daraus $d_4^{34,9} = 1{,}1005$. — $d_4^{20} = 1{,}115$. — $n_\alpha = 1{,}50142$, $n_{He} = 1{,}50762$, $n_\beta = 1{,}52413$, $n_\gamma = 1{,}53993$ bei 34,9°. — $n_{He}^{20} = 1{,}5143$.

II. $d_4^{42,4} = 1{,}0967$; daraus $d_4^{42,7} = 1{,}0964$. — $d_4^{20} = 1{,}119$. — $n_\alpha = 1{,}49870$, $n_{He} = 1{,}50482$, $n_\beta = 1{,}52115$, $n_\gamma = 1{,}53691$ bei 42,7°. — $n_{He}^{20} = 1{,}5150$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{12}O_2^{\cdot}O_2''\urcorner_2$ (184,10)		45,85	46,13	0,91	1,45
Gef.	I	49,32	49,83	1,87	3,16
	II	49,28	49,78	1,86	3,15
E M (Mittel)		+3,45	+3,68	+0,96	+1,71
E Σ	„	+1,87	+2,00	+105 %	+118 %

Isoprendicarbonsäure-diäthylester.

Der Ester wurde aus dem Silbersalz der Säure mit Jodäthyl dargestellt, siedete unter 19 mm Druck bei 163—164° und erstarrte in einer Kältemischung nicht. Ein Produkt

---

[1]) Für die Ausführung dieser Bestimmungen sage ich Herrn Dr. F. Krollpfeiffer besten Dank.

[2]) Ann. Chem. **416**, 9 (1918).

[3]) Journ. Chem. Soc. **103**, 276 (1913).

von dem wesentlich höheren Siedepunkt Siedep.$_{10}$ = 170°, das Stephen und Weizmann (a. a. O.) auf einem anderen Wege in sehr geringer Ausbeute erhielten, dürfte stark verunreinigt gewesen sein, da es eine halbfeste Masse bildete.

Bei der Analyse des im hiesigen Institut dargestellten Präparates wurde etwas zu wenig Kohlenstoff gefunden.

0,2192 g gaben 0,4960 g CO_2 und 0,1496 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{16}H_4$:		Gefunden:
C	62,2	61,7 %
H	7,6	7,6 „ .

Der Körper wurde einmal nach der ersten Rektifikation optisch untersucht, ein zweites Mal nach erneuter Destillation und zum drittenmal, nachdem er 13 Monate eingeschmolzen aufbewahrt worden war.

I. $d_4^{17,0} = 1{,}0586$. — $d_4^{20} = 1{,}056$. — $n_\alpha = 1{,}49515$, $n_{He} = 1{,}50081$, $n_\beta = 1{,}51560$, $n_\gamma = 1{,}52985$ bei 17,0°. — $n_{He}^{20} = 1{,}4995$.

II. $d_4^{18,2} = 1{,}0578$. — $d_4^{20} = 1{,}056$. — $n_\alpha = 1{,}49653$, $n_{He} = 1{,}50229$, $n_\beta = 1{,}51755$, $n_\gamma = 1{,}53213$ bei 18,2°. — $n_{He}^{20} = 1{,}5015$.

III. $d_4^{11,05} = 1{,}0658$. — $d_4^{20} = 1{,}058$. — $n_\alpha = 1{,}49975$, $n_{He} = 1{,}50562$, $n_\beta = 1{,}52075$, $n_\gamma = 1{,}53547$ bei 11,05°. — $n_{He}^{20} = 1{,}5016$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{16}O_2O''_2F_2$ (212,13)		55,05	55,37	1,05	1,68
Gef.	I	58,45	59,02	2,03	3,43
	II	58,63	59,21	2,09	3,52
	III	58,51	59,10	2,07	3,50
E M (Mittel)		+3,48	+3,74	+1,01	+1,80
E Σ „		+1,64	+1,76	+96 %	+107 %